

# DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE DIFRATOMÉTRICA DE ARGILOMINERAIS NO CENTRO DE PESQUISAS DA PETROBRAS

DEVELOPMENT OF THE METHODOLOGY OF SAMPLE PREPARATION TO X-RAY DIFFRACTOMETRY OF CLAY MINERALS AT PETROBRAS RESEARCH CENTER

Daisy Barbosa Alves<sup>1</sup>

**RESUMO** — Descrevem-se vários procedimentos utilizados universalmente no estudo de argilominerais presentes em rochas por difratometria de raios X e discutem-se aqueles que foram adotados no laboratório de análise de argilominerais do CENPES desde a sua criação em 1975. Este laboratório atende a grande parte do Sistema PETROBRAS analisando, principalmente, amostras originadas de suas atividades em bacias sedimentares. A metodologia em uso neste laboratório destina-se a amostras poliminerálicas e inclui dispersão mineral por meio de ultra-som de ponta, separação granulométrica por meio de centrifugação (fração  $< 2 \mu$ ) e montagem de lâmina com material orientado segundo a técnica do esfregado. A identificação dos vários grupos de argilominerais é feita em amostra seca ao ar, tratada com etilenoglicol e calcinada a 490°C. Essa metodologia tem sido empregada com sucesso numa grande variedade de litologias. Alguns resultados analíticos podem, no entanto, ser falseados se a amostra contiver, de início, contaminações (lama de perfuração, poeira de estocagem) ou for composta de minerais instáveis que se alterem rapidamente quando expostos a condições superficiais (oxidação, hidratação). Para obtenção de resultados mais significativos, recomenda-se que a análise seja efetuada em amostras de uma única litologia e que se tenha uma idéia da fração granulométrica em que os argilominerais se encontram.

(Originais recebidos em 12-III-87.)

## 1 — INTRODUÇÃO

Raras são as rochas sedimentares totalmente desprovidas de argilominerais. Presentes nas rochas geradoras de petróleo, nas rochas reservatório, bem como na maioria das rochas selantes de reservatórios de óleo, os argilominerais condicionam muitas de suas propriedades características. Assim sendo, informações sobre os tipos, os teores relativos, a gênese e a maneira como esses minerais ocorrem nessas rochas são de interesse para os geólogos de Exploração e Desenvolvimento, para os engenheiros de Produção e Perfuração e para os geoquímicos.

O objetivo deste trabalho é divulgar a metodologia em uso no laboratório de análise de argilominerais por difratometria de raios X do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES), que fornece resultados analíticos para grande parte do Sistema PETROBRAS. Com este artigo, pretende-se não só fornecer informações sobre o procedimento rotineiro ora empregado na realização das análises, mas também discutir as suas aplicações e eventuais limitações.

São realizados, também, um levantamento sobre os procedimentos analíticos descritos na literatura corrente para análise de argilominerais por difração de raios X e uma discussão sobre os que foram adotados desde a criação deste laboratório. Pretende-se, com isso, fornecer elementos para correlação dos dados mais recentes com os antigos e também com aqueles provenientes de outros laboratórios.

## 2 — REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS UTILIZADOS PARA A ANÁLISE DE ARGILOMINERAIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A identificação dos argilominerais é feita com base na estrutura cristalina e na composição química desses minerais (WARSHAW & ROY, 1961; GRIM, 1962 e 1968; CARROLL, 1970; BROWN, 1972; SOUZA SANTOS, 1975; BRINDLEY & BROWN, 1980; entre outros). A determinação precisa das espécies mineralógicas e dos seus polítipos estruturais só é possível, via de regra, em amostras monominerálicas. Utiliza-se, então, a análise química con-

1 - Setor de Geologia de Exploração, Divisão de Geologia e Engenharia de Reservatórios, Centro de Pesquisas.

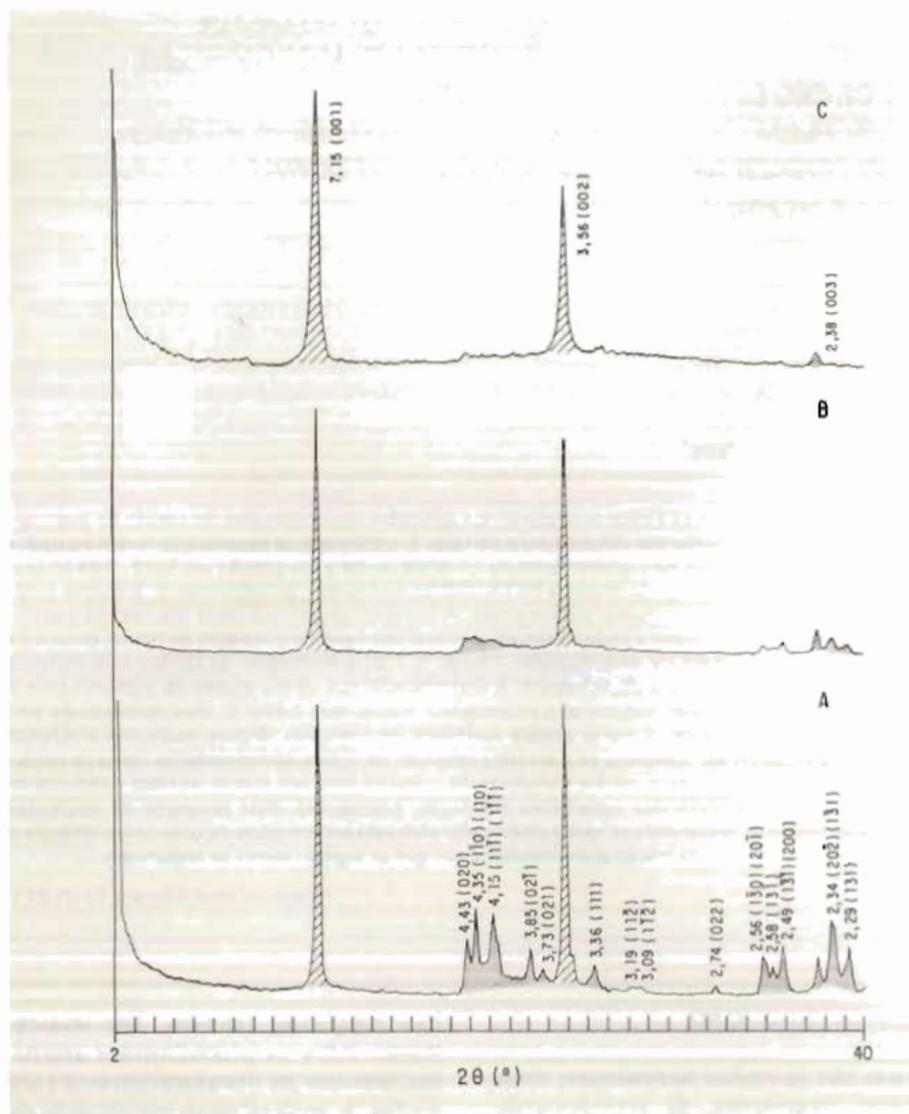


Fig. 1 - Difrátogramas de caulinita. A - mineral sem orientação preferencial. B - mineral semi-orientado. C - mineral orientado segundo (001).

vencional e a difratometria de raios X segundo Debye-Scherrer (método do pó não orientado), pois a granulometria dos argilominerais não é, em geral, adequada às outras técnicas de análise aos raios X.

Em amostras com mais de um tipo de argilomíneral - caso da maioria das rochas sedimentares - ocorre a superposição e interferência de vários picos difratométricos, o que, nem sempre possibilita o reconhecimento das espécies analisadas. A análise química desses materiais, por sua vez, mostra-se também de difícil interpretação. Nesse caso, só é possível a caracterização dos grupos (ou famílias) de argilominerais. Emprega-se, para tal caracterização, o método do pó orientado, proposto primeiramente por BRADLEY *et alii* (1937) para uso em câmaras de raios X.

A orientação preferencial dos argilominerais põe em evidência e intensifica as reflexões basais (001) dos argilominerais filossilicatos e as reflexões (hk0) dos argilominerais fibrosos (inossilicatos de cadeia dupla). Assim sendo, a sensibilidade da análise é aumentada em muitas vezes, o que permite a detecção de até pequenas quantidades de minerais. Por outro lado, o fato de o número de reflexões por mineral ser reduzido (fig. 1) facilita seu reconhecimento.

Em geral, as reflexões difratométricas dos argilominerais são menos intensas e mais abauladas que as de minerais como quartzo e feldspatos. Os coeficientes de atenuação (ou absorção) de massa de todos estes minerais, no entanto, não diferem muito entre si, exceto para os minerais de ferro (PERSOZ, 1969; CARROLL, 1970; BRINDLEY, 1980). Essa diminuição de intensidade e abaulamen-

to são decorrentes principalmente das imperfeições na estrutura cristalina dos argilominerais (JACKSON, 1975; BROWN & BRINDLEY, 1980; FORMOSO, 1984) e das dimensões diminutas de suas partículas individuais. Assim sendo, fazem-se necessárias a separação e concentração desses minerais antes de serem analisados aos raios X. A presença de outros minerais, além de atrapalhar a orientação das placas dos argilominerais, ocasiona interferências indesejadas em suas reflexões difratométricas.

O procedimento usual completo para análise de argilominerais inclui separação e concentração dos minerais, preparação de lâminas com o material orientado (ou não), análise no difratômetro de raios X e interpretação dos difratogramas. Apenas as três primeiras etapas serão abordadas neste trabalho.

## 2.1 - Separação e Concentração de Argilominerais

A extração dos argilominerais de uma rocha poliminerálica se inicia com a dispersão em meio aquoso dos seus componentes minerais; seguem-se o fracionamento granulométrico e a concentração dos argilominerais.

### a) Dispersão mineralógica

Na dissociação dos minerais de uma amostra, podem-se empregar tratamentos químicos diversos e/ou processos físicos mecânicos. Os tratamentos químicos comumente usados destinam-se à remoção de agentes flocculantes (sais solúveis) e dos vários cimentos (carbonatos, matéria orgânica, óxidos de ferro livre, aluminossilicatos amorfos, etc.), que impedem a dispersão dos componentes da amostra (JACKSON *et alii*, 1949; THIRY, 1974; JACKSON, 1975).

Substâncias defloculantes como hidróxido de amônia ou de sódio, polifosfatos de sódio, oxalatos alcalinos, carbonato de sódio também têm sido usadas na dispersão mineralógica (BROWN, 1953; HATHAWAY, 1955; CARROLL, 1970; SOUZA SANTOS, 1975). Alguns autores utilizam ainda a saturação com cátions, usualmente o sódio, para estabilização da suspensão mineral (CAILLÈRE & HÉNIN, 1963; ROBERT & TESSIER, 1974; THIRY, 1974; JACKSON, 1975).

O uso indiscriminado de tratamentos químicos no processo de dispersão mineralógica não é, no entanto, recomen-

dado por um grande número de autores, e OSTROM (1961), HARWARD *et alii* (1962), HARWARD & THEISEN (1962), DOUGLAS & FIESSINGER (1971), MACEWAN (1972), ROBERT & TESSIER (1974) já encontraram alterações significativas nos argilominerais por ação de tratamentos químicos.

A desintegração de uma amostra polimínérica por processos físicos inclui desagregação manual, britagem, moagem — de preferência a úmido —, uso de misturadores rotativos ou a jato de ar e ultrasons. A aplicação desses processos segue um programa escalonado de aumento gradativo de severidade (GRIFFITHS, 1967) ou, conforme a maioria dos autores, se dá de maneira independente, em função do grau de consolidação da amostra. Devem-se preferir sempre os tratamentos físicos mais amenos para que não se altere a granulometria nem a estrutura cristalina dos constituintes da amostra, o que, posteriormente, dificultaria a sua separação e identificação.

Essa etapa de trabalho é fundamental para o estudo dos argilominerais, pois o sucesso da separação granulométrica (cf. item b) está diretamente associado à eficiência na obtenção de uma dispersão inicial dos minerais da amostra. Se após esses tratamentos, os argilominerais ainda se mantiverem aglutinados ou cimentados, formando partículas com diâmetro nominal superior ao que se pretende analisar, eles correm o risco de serem eliminados da análise durante a etapa de separação granulométrica.

## b) Fracionamento granulométrico

Os argilominerais ocorrem em geral com dimensões inferiores a 2-4 micra. Para separá-los dos demais minerais, utiliza-se comumente o processo de sedimentação diferencial de partículas em um meio aquoso por ação da gravidade ou por centrifugação.

A Lei de Stokes fornece o tempo de queda de uma partícula de um dado tamanho e densidade, através de um meio fluido conhecido, sob a ação da gravidade. Svedberg adaptou esta lei para uso da centrífuga (*in* MÜLLER, 1967). Os tempos para sedimentação de partículas com o tamanho desejado podem ser calculados através das respectivas equações. Podem, ainda, ser obtidos a partir de nomógrafos existentes na literatura (TANNER & JACKSON, 1947). A velo-

cidade de queda dos argilominerais prevista por essa lei é, no entanto, retardada por dois fatos:

- Os argilominerais ocorrem normalmente sob a forma de placas ou fibras, enquanto que a Lei de Stokes é aplicada a partículas perfeitamente esféricas.
- As partículas desses minerais, em meio aquoso, se dissociam em partículas carregadas negativamente e em cátions. Sendo assim, elas se repelem mutuamente.

Dessa forma, a separação granulométrica dos minerais fornece, em geral, partículas de diâmetro maior do que o previsto. A separação efetuada é de caráter muito mais mineralógico do que realmente granulométrico. Em outras palavras, a fração menor que 2 micra não corresponde efetivamente a nenhuma realidade granulométrica precisa (THIRY, 1974).

A escolha da fração em que os argilominerais se concentram varia entre os diversos autores em função do objetivo do estudo e do tipo da rocha analisada. A maioria deles analisa uma fração única, em geral, inferior a 2 micra, mas que pode ser também inferior a 4 micra (LUCAS, 1962), ou inferior a 5 micra (ALMON & DAVIES, 1979) ou mesmo inferior a 1 micra (VISCONTI & NICOT, 1961; PERRY & HOWER, 1970; BROWN & BRINDLEY, 1980). Outros autores utilizam diferentes frações granulométricas ao mesmo tempo (JACKSON *et alii*, 1949; BISCAYE, 1965; HOWER *et alii*, 1976; HOFFMAN & HOWER, 1979).

## 2.2 — Preparação de Lâminas para Análise

### a) Montagem de material orientado

As técnicas de orientação dos argilominerais são muito variadas e podem ser reunidas em três grupos, dependendo do tipo de material que utilizam: material em suspensão aquosa, material em estado pastoso e material em pó seco.

#### a.1) Material em suspensão aquosa

##### a.1.1) Gotejamento, sedimentação, decantação ou pipetagem

O procedimento básico consiste em recolher, com o auxílio de seringa ou pipeta, uma alíquota da suspensão separada e dispersar o material gota a gota sobre uma lâmina plana de vidro, de vicoir ou de cerâmica porosa. A seguir, seca-se

o material à temperatura ambiente (WARSHAW & ROY, 1961; CARROLL, 1970; SOUZA SANTOS, 1975; JACKSON, 1975; HOWER *et alii*, 1976; entre outros), ou com o auxílio de lâmpada de raios infravermelhos (LUCAS, 1962) ou em estufa com temperatura e umidade controladas. DUNOYER DE SEGONZAC (1969) utiliza uma lâmina de vidro plana com dois traços paralelos centrais e efetua a secagem do material a 40°C com umidade relativa de 50%. HATHAWAY (1955) usa uma pipeta automática para o gotejamento.

#### a.1.2) Centrifugação

O material é precipitado sobre uma lâmina plana de vidro adaptada no fundo de um tubo de centrífuga. O sobrenadante límpido é extraído por sifonagem ou sucção a vácuo, sem perturbar a orientação das partículas (BROWN, 1953).

#### a.1.3) Drenagem

O material em suspensão pode ser sucionado através de uma placa de cerâmica porosa por meio de uma bomba a vácuo (RICH, 1969; CARROLL, 1970; SHAW, 1972; CARLTON, 1975); ou através de membranas de celulose, vinil ou teflon (DREVER, 1973; POLLASTRO, 1982); ou através de filtros de prata (MANHEIM *et alii*, 1972; POPPE & HATHAWAY, 1979; CARDA & LINGARD, 1980).

Resultado similar é obtido quando se força a água da suspensão a passar através de uma placa de cerâmica porosa adaptada no meio do tubo de centrifugação. Por ação da força centrífuga, a água se acumula no fundo do tubo, e a argila se deposita na superfície da placa (KINTER & DIAMOND, 1956). Em geral, a amostra assim processada é posta a secar em temperatura ambiente, mas HARWARD & THEISEN (1962) e HARWARD *et alii* (1962) o fazem em um forno a 60-65°C.

#### a.1.4) Evaporação

A suspensão é transferida para um bécher contendo uma lâmina plana de vidro no fundo. Processa-se a evaporação lenta sob temperatura de 60°C (VISCONTI & NICOT, 1961) ou de 40°C (GIBBS, 1965).

## a.2) Material pastoso

### a.2.1) *Esfregação* (smearing)

A pasta de argilominerais concentrados, ainda úmida, é espalhada sobre a superfície plana de uma lâmina de vidro com o auxílio de outra lâmina ou de espátula (THEISEN & HARWARD, 1962; GIBBS, 1965). Também se pode usar uma lâmina de vidro com uma ranhura central de profundidade conhecida (THIRY, 1974).

### a.2.2) *Moldagem*

A pasta de argilominerais — com teor de água próximo ao seu limite de plasticidade — é comprimida em uma lâmina escavada contra uma superfície plana. Com uma espátula, efetua-se o alisamento final (SOUZA SANTOS, 1975; FONSECA *et alii*, 1984).

## a.3) Material seco

### a.3.1) *Pressão*

A orientação dos argilominerais é dada através do emprego de pressão e/ou cisalhamento sobre o pó seco (MITCHELL, 1953 e CODY & THOMPSON, 1976 in BROWN & BRINDLEY, 1980).

## b) Montagem de material não orientado

A preparação de amostras de argilominerais não orientados pode ser feita por:

- b.1) preenchimento de cavidades rasas de lâminas de alumínio, plástico ou vidro (método de Debye-Scherrer);
- b.2) peneiramento do pó sobre uma lâmina plana com graxa ou bálsamo do Canadá;
- b.3) embebição de argila com material plástico: deixa-se o material secar como um *spray* fino ou mói-se o pó no plástico (in BROWN & BRINDLEY, 1980; FORMOSO, 1984);
- b.4) filtração em filtros de prata (SYVITSKI & BAYLISS, 1980).

## 3 — METODOLOGIA DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS NA PETROBRÁS

### 3.1 — Histórico

O interesse pelos argilominerais de rochas sedimentares surgiu na PETROBRÁS nos anos 60. Os primeiros trabalhos de difração de raios X desses minerais foram realizados no Centro de Sedimentologia e Geoquímica de Superfície em Estrasburgo (França) sob a orientação de Jacques Lucas (FONSECA & NE-

VES, 1966; RAMOS, 1967; FONSECA & JOBIM, 1967; RAMOS, 1970). A metodologia de análise então empregada é apresentada no quadro I.

Até a PETROBRÁS adquirir um difratômetro de raios X, os argilominerais eram analisados na Universidade Federal de Ouro Preto, em Ouro Preto (FONSECA, 1968; NEVES, 1970; CAROZZI *et alii*, 1973); na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em Porto Alegre (RAMOS & FORMOSO, 1975 e 1976); na Société Nationale de Pétroles d'Aquitaine, em Pau, França (RODRIGUES, 1971; RODRIGUES *et alii*, 1971; BOLTENHAGEM *et alii*, 1973); no Woods Hole Oceanographic Institute, em Massachusetts, EUA, durante o Projeto REMAC (MILLIMAN *et alii*, 1974 e 1975; MELO *et alii*, 1975a e b; MILLIMAN & BARRETO, 1975; BARRETO *et alii*, 1975; SUMMERHAYES *et alii*, 1975; ROCHA *et alii*, 1975; MILLIMAN, 1975). Esse período tem como característica a heterogeneidade dos tratamentos analíticos dos vários laboratórios. No quadro II são apresentadas as metodologias utilizadas nas amostras do Projeto REMAC.

O primeiro difratômetro da PETROBRÁS (modelo GEIGERFLEX da RIGAKU) foi instalado em 1972 na Divisão de Química (DIQUIM) do CENPES, àquela época localizado na rua General Polidoro. As amostras ali analisadas passaram a ser sistematicamente preparadas em 1974 pelo então recém-criado Laboratório de Apoio às Atividades de Exploração (LACEX) vinculado ao Departamento de Exploração (DEPEX).

O volume crescente de amostras, no entanto, culminou com a criação de um laboratório específico de preparação e análise de argilominerais, organizado pelo geólogo Nelson Moreira da Silva no período de 1975-1976 na Divisão de Exploração e Produção (DEPRO) do CENPES. Nesse laboratório havia um difratômetro de raios X modelo ROTAFLEX RU 200 da RIGAKU.

Com a incorporação do LACEX ao CENPES em 1981, toda a preparação de amostras para a análise difratométrica de argilominerais ficou centralizada num único laboratório, que atualmente pertence à Divisão de Geologia e Engenharia de Reservatório (DIGER). As amostras passaram a ser processadas por uma única metodologia de análise.

No LACEX as amostras de rocha sedi-

mentar eram tratadas de maneira similar a RAMOS (1967) (quadro III). Acrescentavam-se alguns tratamentos previstos para situações especiais, como a eliminação de matéria orgânica, de hidrocarbonetos e de sulfatos. Empregavam-se lâminas de vidro planas com dois traços paralelos centrais, com a finalidade de restringir a área de deposição da suspensão — já que era menor a quantidade necessária de amostra — bem como de evitar acumulação dos argilominerais nas bordas da lâmina devido a tensões superficiais, o que não permitiria a formação de uma superfície horizontal plana para análise aos raios X.

O laboratório de análise de argilominerais do DEPRO utilizou, de início, a metodologia de preparação de amostras proposta por NEVES (1968). A partir da pesquisa realizada por SILVA (1975) foram feitas muitas alterações nesse processo (quadro III). Os tratamentos específicos para eliminação de cimentos e substâncias flocculantes foram substituídos pelo uso de deflocculantes (pirofosfato de sódio). A separação da fração inferior a duas micras passou a ser feita por centrifugação, processo muito mais rápido que o de sedimentação.

No processo de separação por sedimentação diferencial, a amostra era transferida para uma proveta de 50 cc. Fazia-se o teste para detectar a flocculação deixando a amostra repousar por 12 horas. Retirava-se, então, com uma seringa ou pipeta, um centímetro da parte superior da suspensão que havia sido reomogeneizada e decantara por 50 minutos. Com o uso da centrífuga, o teste de flocculação teve sua duração diminuída para 7 minutos, tempo este em que se processa também a separação da fração menor que 2 micras das amostras quando a suspensão está estável.

A suspensão separada era, em seguida, tratada com cloreto de magnésio com a finalidade de caracterizar esmectitas e/ou vermiculitas. Como a presença de vermiculitas nas rochas sedimentares analisadas tem-se mostrado muito rara, esse tratamento foi posteriormente retirado do procedimento rotineiro de preparação de amostras (ALVES *et alii*, 1981) para ser realizado somente em casos especiais.

A técnica de orientação dos argilominerais era a do esfregação. GIBBS (1965) mostrara que a técnica por sedimentação da suspensão produzia uma boa orientação desses minerais. Ao mesmo

QUADRO I

METODOLOGIAS UTILIZADAS EM ESTÁGIOS NO CENTRO DE SEDIMENTOLOGIA E GEOQUÍMICA DE SUPERFÍCIE EM ESTRASBURGO (FRANÇA), PARA A PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS USADAS NA ANÁLISE DIFRATOMÉTRICA DE ARGILOMINERAIS

Referência	Pré-Tratamentos	Dispersão Mineralógica	Separação		Material Orientado		
			Fração	Processo	Lâmina	Quant.	Técnica
FONSECA & NEVES (1966)	—	Métodos físicos e químicos (?)	menor que 2 micra	Sedimentação	Vidro com 2 traços paralelos centrais	2	Sedimentação
FONSECA & JOBIM (1967)	—	—	menor que 4 micra	Sedimentação	Idem	3	Sedimentação
RAMOS (1967 e 1970)	Britador de bilhas Tratamento com HCl em amostra calcifera	Agitador mecânico Lavagens até a suspensão estabilizar Caso de floculação: adição de gotas de hidróxido de amônia	menor que 2 micra	Sedimentação	Idem	2	Sedimentação e secagem em estufa a 40°C com umidade controlada

QUADRO II

METODOLOGIAS UTILIZADAS DURANTE O PROJETO REMAC NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE SUSPENSATO (MELO *et alii*, 1975 e (\*) MILLIMAN *et alii*, 1974 e 1975) E DE SEDIMENTOS DE FUNDO DO OCEANO (MILLIMAN & BARRETO, 1975) PARA ANÁLISE DIFRATOMÉTRICA DE ARGILOMINERAIS

Materiais	Pré-Tratamentos	Dispersão Mineralógica	Separação		Pós-Tratamentos	Material Orientado	
			Fração	Processo		Lâmina	Técnica
Suspensato	Filtração com bomba a vácuo	Eliminação da matéria orgânica com água oxigenada Agitação manual (*) Adição de gotas de sabão	não faz	não faz	—	Filtro de prata	Filtração
Sedimentos do fundo do oceano	Secagem em forno	Adição de hexametáfosfato de sódio a 2% Agitação mecânica	menor que 2 micra	centrifugação	Eliminação de carbonatos com ácido acético diluído	Filtro de prata	Filtração

QUADRO III

METODOLOGIAS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE DIFRATOMÉTRICA DE ARGILOMINERAIS NA PETROBRÁS, USADAS NO PERÍODO DE 1972 A 1982

Laboratórios	Pré-Tratamentos	Dispersão Mineralógica	Separação		Pós-Tratamentos	Material Orientado		
			Fração	Processo		Lâmina	Quant.	Técnica
CENPES DEPIN  (NEVES, 1968)	Britagem Quarteação Moagem	Agitador mecânico Dissolução de carbonatos com HCl e controle de pH Eliminação de ferro-férrico com ácido oxálico Oxidação da matéria orgânica com água oxigenada	Menor que 2 micra	Sedimentação	—	Vidro	3	Sedimentação e secagem em forno a 60°C com umidade controlada
DEXPRO LACEX 1974-1981	Trituração manual Britador de mandíbula ou martelo Elim. de óleo com tetracloreto de carbono ou clorofórmio Elim. de carbonatos com HCl	Agitação manual Caso de floculação: 1º - Lavagem de sais solúveis 2º - Adição de 1-2 gotas de hidróxido de amônia 3º - Eliminação de matéria orgânica 4º - Eliminação de sulfatos	Menor que 2 micra	Sedimentação	—	Vidro com 2 traços paralelos centrais	2	Sedimentação e secagem em estufa a 40°C
CENPES DEPRO 1976-1978	?	Agitador mecânico (5-10 minutos) Caso floculação: Adição de pirofosfato de sódio (1 g/l)	Menor que 2 micra	Centrifugação	Adição de solução de cloreto de magnésio tamponado a pH = 5	Vidro	2	Pasta, esfregão com auxílio de lâmina
CENPES DEPRO e DIVEX  (ALVES, 1981)	Britagem	Agitador mecânico (5-10 minutos) Caso floculação: 1º - Lavagem de sais solúveis 2º - Adição de pirofosfato de sódio (2 g/l) 3º - Ultra-som de banheira	Menor que 2 micra	Centrifugação	—	Vidro	2	Pasta, esfregão com auxílio de lâmina

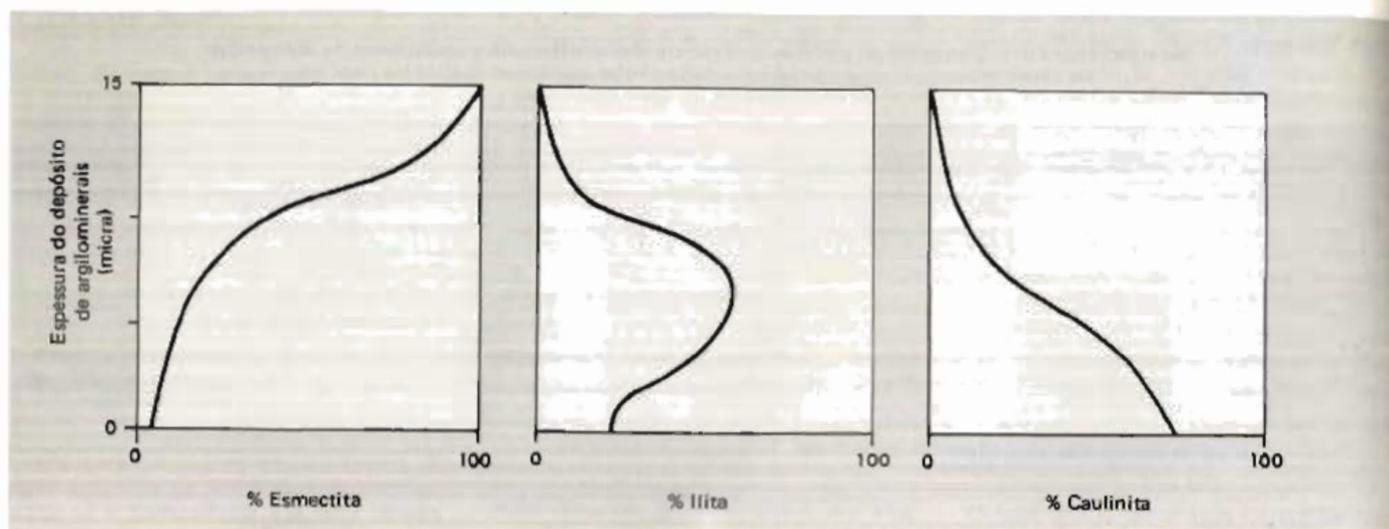


Fig. 2 - Distribuição de esmectita, ilita e caulinita no depósito de argilominerais quando orientados pela técnica de sedimentação (baseado em GIBBS, 1965 e STOKKE & CARSON, 1973).

tempo, porém, originava uma segregação acentuada entre os vários argilominerais fazendo com que as esmectitas, que são as últimas a se depositar, se concentrassem no topo do depósito sobre a lâmina, e as caulinitas e as ilitas ficassem na base (fig. 2). Como a profundidade de penetração dos raios X é limitada e varia em função de  $2\theta$ , os resultados analíticos originados por essa técnica de orientação de minerais atingiam variações de até 250%. A técnica do esfregaço, por sua vez, também possibilitava uma boa orientação dos argilominerais e tinha a vantagem de não apresentar o problema da segregação mineral.

Trabalho posterior (STOKKE & CARSON, 1973) mostrou também que os teores relativos dos argilominerais obtidos por meio da técnica de sedimentação de partículas variavam muito em função da quantidade (espessura) do material depositado sobre a lâmina. Estas variações eram sempre mais acentuadas em relação às montmorilonitas (fig. 3a). Com a técnica do esfregaço, no entanto, essas variações praticamente não eram observadas (fig. 3b).

Assim, a técnica de orientação de argilominerais por esfregaço foi mantida no laboratório nestes últimos anos, uma vez

que a probabilidade de identificação de todos os componentes minerais é muito alta e que seu emprego não exige controle especial durante a montagem da lâmina para análise. Tais características a tornam adequada para um procedimento rotineiro em grande escala. Além disso, é uma técnica simples, rápida e de fácil aprendizado, não exigindo longos treinamentos para se chegar a resultados reprodutíveis. Por outro lado, deixa-se de ter o problema de descolamento do material da lâmina após secagem ou teste de aquecimento a altas temperaturas, o que, conforme NEVES (1968), exigia, via de regra, a repetição do processo de

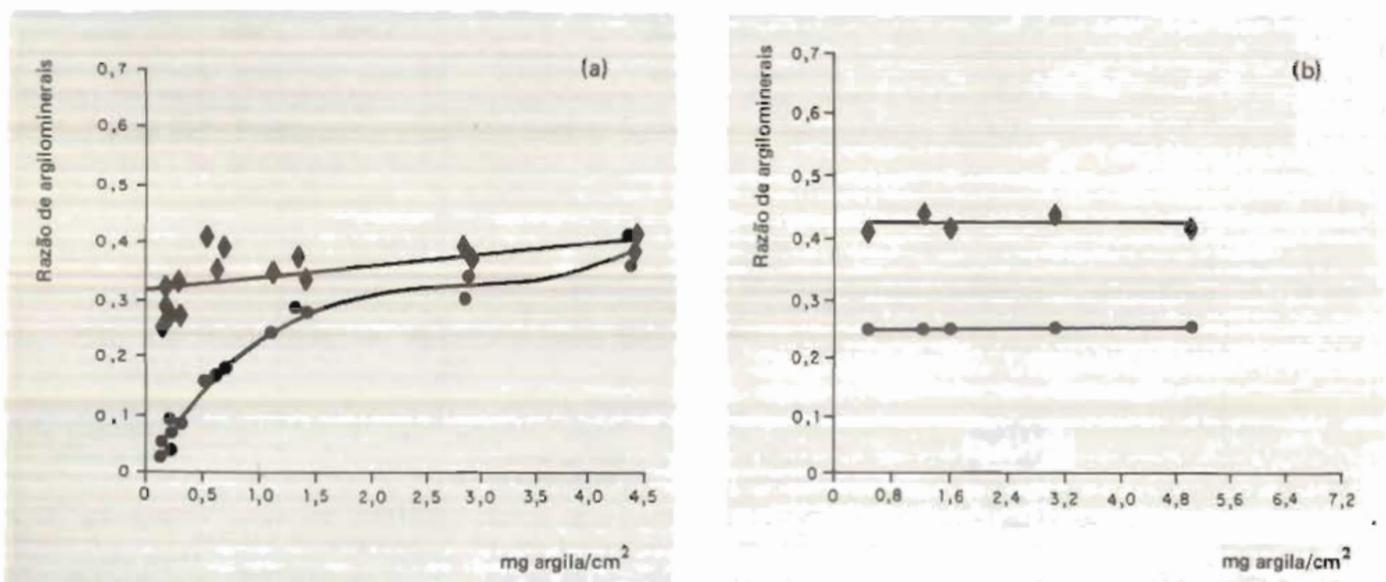


Fig. 3 - Razão de teores de argilominerais em função da espessura do material orientado segundo a técnica de sedimentação (a) e pela técnica do esfregaço (b).

∴ ● - Razão esmectita/ilita e ♦ - Razão caulinita/ilita (STOKKE & CARSON, 1973).

Um ultra-som de banheira (ou de tanque) foi utilizado como método alternativo de dispersão mineralógica por ALVES *et alii* (1981) após os resultados favoráveis obtidos por EDWARDS & BREMMER (1967). Problemas potenciais do uso desta técnica de dispersão — microdivisão das partículas e alteração da estrutura cristalina dos argilominerais, podendo produzir até mesmo amorfização (ROBERT & TESSIER, 1974) — não foram observados nos testes efetuados na PETROBRÁS. Na tabela I, encontram-se relacionados os valores da espessura das placas dos argilominerais de amostras tratadas num ultra-som de banheira, modelo 41 da THORNTON — após exposição sucessiva de um, dois e três períodos de 10 minutos aos ultra-sons — e os valores do tratamento através da agitação mecânica.

As espessuras das placas dos argilominerais foram calculadas pela fórmula de Scherrer, utilizando-se a largura à meia altura dos picos difratométricos principais como informação primária (KLUG & ALEXANDER, 1974; BRINDLEY, 1980). Para a caulinita não se observam alterações sistemáticas dessa dimensão em função do aumento do tempo de exposição aos ultra-sons. As variações observadas se devem provavelmente à heterogeneidade das amostras. Com a esmectita, observa-se uma redução inicial sistemática dessa dimensão, mas posteriormente esse valor estabiliza-se. Esse fato é indício de que o que está ocorrendo com o mineral não é um fracionamento efetivo, mas sim uma alteração talvez relativa à remoção de impurezas — por exemplo matéria orgânica — dos seus espaços interfoliares.

Com o uso de ultra-sons, deve-se fazer também o controle de temperatura da suspensão (EDWARDS & BREMMER, 1967), pois, caso contrário, o aumento de temperatura promoverá a aglutinação dos argilominerais que flocularão (CAILLÈRE & HÉNIN, 1963), não permitindo a recuperação de frações inferiores a duas micra.

Um ultra-som de ponta (*cell-disruptor*, modelo B-30 da BRANSON) substituiu o agitador mecânico, tornando-se, para ALVES & ANJOS (1982), o principal agente de dispersão mineralógica. O fato de os ultra-sons de ponta serem mais eficientes que os de banheira na dispersão de amostras foi demonstrado por

ESPESSURA DAS PLACAS DE ARGILOMINERAIS (Å) TRATADOS COM ULTRA-SOM DE BANHEIRA POR PERÍODOS VARIADOS DE TEMPO, POR AGITAÇÃO MECÂNICA E POR ULTRA-SOM DE PONTA

Mineral Amostra	Agitação Mecânica (15 min.)	Ultra-Som de Banheira			Ultra-Som de Ponta 3 min.
		10 min.	20 min.	30 min.	
Caulinita					
I	210	220	210	260	210
II	220	210	210	220	200
III	190	160	170	150	140
IV	240	200	290	270	200
V	230	200	240	220	220
VI	230	190	230	280	170
Esmectita					
II	44	51	38	36	54
VI	58	58	45	43	56

GENRICH & BREMMER (1972). A adoção desse equipamento reduziu, de 15 para 3 minutos, o tempo mínimo de dispersão da amostra no laboratório.

As mesmas amostras tratadas anteriormente pelo ultra-som de banheira também o foram pelo ultra-som de ponta (tabela I). Nota-se que os valores de espessura das placas de esmectita se aproximam mais dos valores obtidos pela agitação mecânica. Aparentemente, em 3 minutos não se observa qualquer alteração significativa nas espessuras desse mineral nem da caulinita.

As alterações efetuadas nos procedimentos de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais nestes anos todos otimizaram em muito o processo analítico como um todo, além de permitirem aumento gradativo da produtividade do laboratório e melhoria da qualidade dos dados por ele fornecidos. Atualmente o laboratório, trabalhando 8 horas por dia, apresenta uma produção média diária de cerca de 15 amostras.

### 3.2 — Metodologia Atual de Preparação de Amostras

Os materiais usualmente processados no laboratório de análise difratométrica de argilominerais da DGER/CENPES são rochas sedimentares na forma de amostras de calha, testemunhos e amostras laterais. Raramente são analisados sedimentos recentes e material coletado em afloramentos.

#### a) Pré-tratamentos

Os pré-tratamentos destinam-se à adequação da amostra ao procedimento rotineiro comum a todas as amostras tratadas no laboratório e incluem:

##### a.1) Remoção da lama de perfuração

A amostra deve ter sido lavada — ou mesmo escovada ou raspada — porque a lama de perfuração utiliza alguns argilominerais como constituintes básicos (bentonita, atapulgita) que, se não forem removidos, contaminarão os resultados analíticos do laboratório.

##### a.2) Fragmentação inicial da amostra

Amostras de testemunho são reduzidas a fragmentos de cerca de 1 cm de diâmetro com a ajuda de um martelo (ou de um britador de mandíbula ou de martelos, dependendo da quantidade de amostra) para facilitar o trabalho rotineiro desenvolvido, via de regra, em tubos de ensaio.

Amostras friáveis podem ser desagregadas manualmente, mas deve-se atentar para o fato de que a alíquota separada para análise seja representativa da amostra como um todo, pois na própria amostra pode haver segregação entre argilominerais, de grãos, de matriz e de cimentos.

##### a.3) Remoção de hidrocarbonetos líquidos

Arenitos reservatório devem ser subme-

tidos a extração de hidrocarbonetos por meio de um solvente (clorofórmio) em um extrator Soxhlet.

Os hidrocarbonetos líquidos atuam como um cimento viscoso, envolvendo as partículas dos argilominerais e promovendo a sua floculação. Além disso, alguns componentes pesados do óleo apresentam bandas difratométricas na faixa de 20-25° de  $2\theta$ , que se superpõem às dos argilominerais e levantam o nível do *background*. Outros componentes se transformam durante o processo de preparação da amostra, como os ácidos carboxílicos que originam produtos (sabão) com picos difratométricos agudos em 11 e 13 Å facilmente confundíveis com alguns argilominerais.

#### a.4) Moagem de amostras cimentadas

A presença de cimentos (carbonatos, óxidos de ferro, sulfatos, silicatos) dificulta a dispersão dos minerais da amostra e a concentração dos argilominerais. Nesses casos, efetua-se, em geral, a moagem da amostra com um grau mecânico automático de ágata, modelo RMO da RETSCH, constituído de uma pá de borracha lateral que não permite a aderência do material às paredes do recipiente de ágata durante a moagem, que em geral dura 3 minutos, para fornecer uma granulometria em torno de 200 mesh (cerca de 74 micra).

Essa operação é crítica para todo o processamento posterior, pois a moagem prolongada a seco altera a estrutura cristalina dos argilominerais (CARROLL, 1970; BRINDLEY, 1972) não só pela ação da pressão aplicada sobre a rocha como também pela elevação concomitante da temperatura.

A moagem a úmido é sempre preferível. Para realizá-la, utiliza-se o metanol, que não só previne a deformação térmica do retículo cristalino dos minerais, como também homogeniza a amostra (RENTON, 1977; HOSTERMAN & LOFERSKI, 1981).

Raramente se processa a eliminação dos cimentos por meio de tratamentos químicos específicos; isso só ocorre quando os argilominerais apresentam teor muito baixo e se encontram disseminados homogeneamente na amostra. O conhecimento prévio dos tipos de cimentos existentes na amostra é aconselhável nesses casos. Efetua-se, então, uma análise da mineralogia total da amostra pelo método do pó prensado aleatoriamente

em um suporte de alumínio vazado (método de Debye-Scherrer) ou obtêm-se essas informações a partir da análise petrográfica da amostra.

#### b) Dispersão mineralógica

A amostra cominuída é colocada num tubo de ensaio de vidro de 50 ml (cerca de 5 g para folhelhos e 10-15 g para as demais litologias) com água destilada e submetida à ação de um ultra-som de ponta durante 3 minutos. Se a amostra mantiver uma suspensão estável, passa-se à etapa seguinte, de separação granulométrica.

As amostras floculadas, ou seja, aquelas que se precipitaram para o fundo do tubo de ensaio rapidamente após a submissão aos ultra-sons serão lavadas por duas vezes com água destilada com o propósito de eliminar os sais solúveis. Se a floculação persistir após as lavagens, acrescenta-se uma solução de pirofosfato de sódio (2 g/l) defloculante. Em cada uma destas etapas, a amostra é recolocada em suspensão com a ajuda dos ultra-sons.

#### c) Separação da fração menor que 2 micra

O tubo com a suspensão estável é levado a uma centrífuga de coroa fixa modelo K da DAMON/IEC. A separação da fração menor que 2 micra se faz à velocidade de 750 rpm por um período de 7 minutos. A fração maior que 2 micra se concentra no fundo do tubo, e o sobrenadante é transferido para um outro tubo de ensaio de plástico e concentrado a 3 000 rpm por no mínimo 30 minutos.

A velocidade de rotação da centrífuga é fundamental para o processo de separação granulométrica, por isso, uma calibração periódica por meio de um estroboscópio é necessária.

#### d) Montagem da lâmina com material orientado

A técnica de orientação dos argilominerais utilizada na confecção de lâminas para análise difratométrica é a do esfregaço. Coloca-se uma alíquota da pasta numa das bordas da lâmina de vidro plana e processa-se o espalhamento do material com a ajuda de uma outra lâmina de vidro, ajustando-o homogeneamente com movimentos sempre na mesma direção e sentido.

Antes de retirar a pasta argilosa do resí-

duo centrifugado, é fundamental homogeneizá-lo bem, uma vez que, durante a centrifugação, se opera uma segregação granulométrica das partículas. Essa segregação pode eventualmente corresponder a uma segregação mineralógica, correndo-se, então, o risco de falsear as proporções dos diferentes argilominerais contidos nas amostras (THIRY, 1974).

Confeccionam-se duas lâminas para cada amostra sempre que houver recuperação de quantidade suficiente de material de granulometria inferior a 2 micra. Essas lâminas são postas a secar à temperatura ambiente antes de serem analisadas por difratometria de raios X.

Os procedimentos utilizados rotineiramente no laboratório de análise difratométrica de argilominerais do CENPES desde 1982 encontram-se sumarizados no fluxograma apresentado na figura 4.

#### e) Montagem de lâmina com material não orientado

A confecção de lâminas com argilominerais não orientados não é executada rotineiramente no laboratório. Elas destinam-se a amostras compostas preferencialmente de um tipo único de argilomineral com o objetivo de identificar a espécie mineral. Para tanto é necessário, então, a análise das reflexões hkl.

A fração mineral separada pelo procedimento exposto é seca em estufa com temperatura controlada a 40°C. O material seco é moído em um gral manual de ágata, e o pó é prensado aleatoriamente em um suporte de alumínio vazado (método de Debye-Scherrer). Para se acelerar o processo de secagem, a amostra pode ser lavada previamente com etanol.

Para se processar essa montagem, necessita-se de cerca de 1,5 a 2 g de material. Caso a quantidade de material seja muito reduzida, pode-se utilizar, como método alternativo, a montagem de pó não orientado disperso sobre uma lâmina de vidro plana recoberta por uma película de bálsamo do Canadá e xilol.

Utiliza-se também o método de análise de difração de raios X por transmissão segundo REHIM & MIZUSAKI (1984). O material é orientado por esfregaço sobre uma película de mylar adaptada em um suporte de alumínio. Efetua-se, então, o deslocamento do eixo do porta-amostra ( $\theta$ ) de 0 para 90°. Esse método

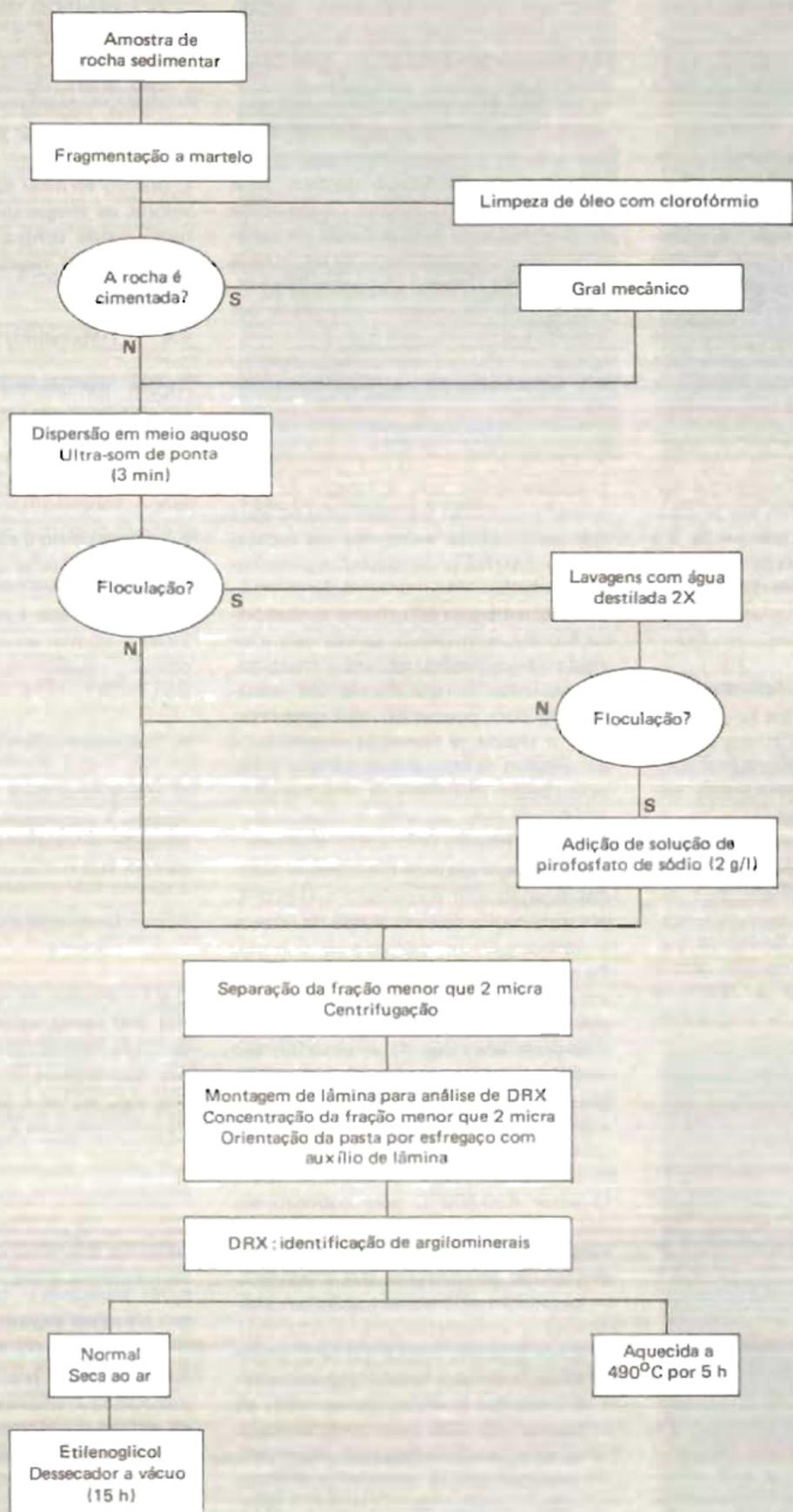


Fig. 4 - Fluxograma de preparação rotineira de amostra poliminerálica e análise dos argilominerais por difratometria de raios X no CENPES/DIGER.

fornece todas as reflexões hko do mineral, evidenciando o caráter di- ou tri-octaedral e permitindo, em muitos casos, o reconhecimento do politipo estrutural. Nesse caso, necessita-se de cerca de 30-40 mg de material.

#### 4 - ANÁLISE DIFRATOMÉTRICA DE ARGILOMINERAIS

A sistemática de identificação dos grupos de argilominerais por difratometria de raios X na PETROBRÁS permaneceu a mesma nestes anos todos. O reconhecimento desses grupos é feito através da comparação dos comportamentos dos argilominerais ao serem submetidos a testes analíticos (LUCAS *et alii*, 1959) de secagem ao ar, de aquecimento e de solvatação com etilenoglicol (fig. 4). Cada teste origina um difratograma distinto. Os três difratogramas são analisados no intervalo de  $2\theta$  que vai de  $2$  a  $32^\circ$ , onde se encontram as principais reflexões (00l) características dos vários argilominerais.

##### 4.1 - Difratograma da Amostra Seca ao Ar

É utilizado como referência na avaliação dos deslocamentos estruturais provocados pelos outros dois testes.

##### 4.2 - Difratograma da Amostra Solvatada com Etilenoglicol

É um teste para detecção de argilominerais expansivos, que são os que têm a capacidade de aumentar a distância interfoliar pela absorção de substâncias como água ou poliálcoois.

A lâmina com o material seco ao ar é colocada em um dessecador contendo ao fundo o etilenoglicol. Tampa-se o recipiente e, através de uma linha de vácuo instalada no laboratório, produz-se no dessecador uma atmosfera saturada em etileno-glicol. Veda-se o recipiente, e as amostras ficam expostas a essas condições por um período de uma noite (cerca de 15 horas).

No laboratório do CENPES, utilizam-se dessecadores com 25 cm de diâmetro e cerca de 400 ml de etilenoglicol. As lâminas são dispostas em posição horizontal sobre prateleiras vazadas, empilhadas em número de três. As prateleiras são separadas entre si por meio de suportes cilíndricos de porcelana de 2,5 cm. Pode-se alojar cerca de 40 lâminas de cada vez.

Enquanto uma lâmina está sendo analisada aos raios X, mantém-se vedado o dessecador que contém as outras lâminas a serem processadas. Esse cuidado deve ser tomado para que a atmosfera de etilenoglicol não se dissipe rapidamente, o que poderia causar alterações nas últimas amostras do conjunto. Periodicamente, analisa-se também uma lâmina de amostra padrão de esmectita para a avaliação dessas possíveis variações durante o tratamento de um grande número de amostras. Outra solução é dividir o total de amostras em mais de um dessecador.

##### 4.3 - Difratograma de amostra aquecida

A submissão de amostras a temperaturas preestabelecidas tem a função de promover a expulsão das moléculas de água não estruturadas existentes no espaçamento interfoliar de alguns argilominerais, provocando uma retração de suas distâncias basais (00l). Além da desidratação, alguns minerais apresentam alteração na sua própria estrutura cristalina. A caulinita se transforma em metacaulim, com poucas ou nenhuma reflexão; a clorita se rearranja modificando as relações de intensidade de suas reflexões basais (BROWN & BRINDLEY, 1980).

Nesse teste, a segunda lâmina com material seco ao ar é aquecida a  $490-500^\circ\text{C}$  em uma mufla modelo 402D da Fornos Lavoisier por um período de 5 horas. Para tal, usa-se um suporte de lâminas em aço, desenhado para receber 30 lâminas na posição vertical. Antes de serem analisadas aos raios X, as amostras são resfriadas em dessecador, pois alguns argilominerais têm a capacidade de se reidrataram quando expostos às condições atmosféricas.

O valor  $490-500^\circ\text{C}$  para aquecimento dos argilominerais foi escolhido por razões de principalmente duas ordens:

- técnica: acreditava-se que a essa temperatura havia a destruição da caulinita e sobrevivência de clorita (LUCAS & JEHL, 1961). Tal fato, no entanto, não tem ocorrência universal. Há cloritas que têm sua estrutura alterada sob esses valores de temperatura, e há caulinitas muito bem cristalizadas que se mantêm inalteradas nessas condições (THIRY, 1974; BROWN & BRINDLEY, 1980);
- operacional: acima destes valores de temperatura, a lâmina de vidro usada no laboratório se funde e não se man-

tém mais na posição vertical. Quando se necessita de temperaturas mais elevadas, usa-se a lâmina na posição horizontal. O resfriamento posterior não altera significativamente a sua forma, necessariamente plana para a análise aos raios X.

É preciso verificar periodicamente se os valores de temperaturas fornecidos pela mufla estão dentro dos limites desejados. Em caso negativo, efetua-se a sua calibração.

##### 4.4 - Tratamentos Não Rotineiros

Alguns tratamentos adicionais podem ser efetuados em situações especiais. Os mais comuns são:

###### a) Saturação de cátions

Esse tratamento é efetuado com a finalidade de detectar a presença de vermiculitas individualizadas ou interestratificadas. Usa-se tratar a amostra com uma solução 1 normal de cloreto do cátion escolhido, usualmente magnésio ou potássio (THIRY, 1974; JACKSON, 1975).

###### b) Tratamento com ácido clorídrico

O tratamento com ácido clorídrico se destina à eliminação de clorita e à preservação de caulinita. A amostra é tratada com HCl a 30% durante 3 horas.

##### 4.5 - Condições de Operação do Difratômetro

O difratômetro de raios X ROTAFLEX RU 200 opera, atualmente, com anodo de cobre, monocromador de grafite, fendas convergente e divergente de  $1^\circ$ , 110 mA, 30 kV e velocidade de corrida no goniômetro de  $8^\circ/\text{min}$ .

Eventualmente, efetua-se corrida lenta ( $2^\circ/\text{min}$ ) no pico de  $25^\circ$  de  $2\theta$  para caracterizar caulinita e clorita quando juntas na mesma amostra.

#### 5 - PROBLEMAS POTENCIAIS

As limitações e problemas potenciais da metodologia empregada no laboratório de análise difratométrica de argilominerais do CENPES já foram discutidos nos itens anteriores. Nesse segmento serão abordados problemas potenciais relativos às amostras normalmente enviadas a este laboratório para análise.

A maioria do material analisado no labo-

ratório provém da perfuração dos poços de petróleo. Pressupondo-se que a amostra que chega ao laboratório é representativa do intervalo perfurado (litologia e profundidade), deve-se, de início, avaliar se ela está contaminada com lama de perfuração.

A amostra deve ser bem lavada assim que for retirada do poço, pois, caso contrário, uma película argilosa, proveniente da lama de perfuração, de difícil remoção, adere à sua superfície — principalmente quando se trata de amostras de calha — e vai-se misturar aos argilominerais originais da amostra. No caso de litologias porosas, essa lavagem deve ser feita com critério, pois pode também remover grande parte do material argiloso existente em seus poros.

Folhelhos pouco consolidados podem ser confundidos com o próprio fluido de perfuração e são inadequados à análise quando na forma de amostras de calha.

A perfuração de poços com lama à base de KCl traz outro problema que compromete os resultados analíticos: a inibição do inchamento de folhelhos ocorre pela incorporação do potássio nos minerais de argila expansivos, o que, por sua vez, descaracteriza as suas propriedades originais.

As amostras de calha são as que apresentam maior diversidade de contaminação com o fluido de perfuração. Seguem-se as amostras laterais e, por último, os testemunhos.

A estocagem das amostras pode também trazer alguns problemas para o estudo dos argilominerais de rochas. Aquelas que ficam expostas à intempérie apresentam contaminação com poeira. Esta, se não for eliminada, será incorporada ao resultado analítico da rocha. Para avaliação deste tipo de contaminação, que é muito importante em litologias porosas, é necessário analisar concomitantemente a poeira que recobre a rocha. Para contornar o problema, retira-se a amostra preferencialmente do centro do testemunho. As amostras de calha devem ser lavadas de novo antes do início do processo analítico.

Alguns minerais constituintes das rochas sedimentares são instáveis às condições oxidantes em que as amostras são usualmente estocadas, como por exemplo os sulfetos. A oxidação de sulfetos pode originar soluções fortemente ácidas, que provocam alteração de feldspatos e filos-



Foto 1 - Cristais de gipsita.

silicatos diversos (ATÊNCIO, 1986). Conseqüentemente, os resultados analíticos provenientes de amostras com crescimento desses cristais devem ser correlacionados cautelosamente com os resultados obtidos de amostras em que não apareçam tais cristais.

Vários sulfatos originam-se nessas amostras a partir das soluções e podem ser visualizados a olho nu, com lupa ou microscópio ótico e/ou eletrônico, pois se desenvolvem sob diversas formas cristalinas. Já foram identificados gipsita (foto 1), epsomita, natrojarosita, jarosita, halotriquita (foto 2) em algumas das rochas analisadas neste laboratório.

A amostra, antes de ser encaminhada ao laboratório, deverá ser descrita. É aconselhável, também, que ela seja formada de uma única litologia, uma vez que litologias diferentes apresentam conjuntos de argilominerais que se diferenciam em tipo, teores relativos, gênese e maneira de ocorrer.

A distribuição desses minerais em folhelhos pode ser homogênea ou zonada. Em arenitos, eles podem ocorrer como cimento, matriz, ou como constituintes dos grãos líticos do arcabouço da rocha. Nos carbonatos eles podem disseminar-se homogênea ou concentrar-se localizadamente. A análise dos argilominerais por difratometria de raios X não permite diferenciar a maneira como eles ocorrem nessas rochas. O resultado fornecido refere-se à composição total (tipos e teores relativos) desses minerais independentemente de estarem nos poros ou no arcabouço da rocha. Para



Foto 2 - Cristais de halotriquita.

avaliar a distribuição e a maneira de ocorrência desses minerais nas rochas, utilizam-se outras técnicas analíticas como a petrografia ótica e/ou eletrônica.

Outro aspecto que deve ser considerado quando se solicita a análise de argilominerais por difratometria de raios X é a fração granulométrica em que ocorrem na rocha. Nos folhelhos, eles concentram-se em geral na fração inferior a 2-4 micra. Nos arenitos, entretanto, esse valor pode ser muito variado. No campo de Fazenda Belém (RN), por exemplo, encontram-se caulinitas com diâmetro de até 8 micra (foto 3). Nesse caso, a fração granulométrica a ser usada para

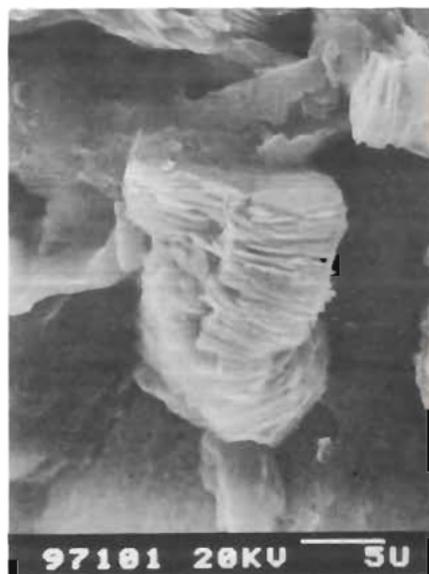


Foto 3 - Cristais de caulinita do Campo de Fazenda Belém (RN).

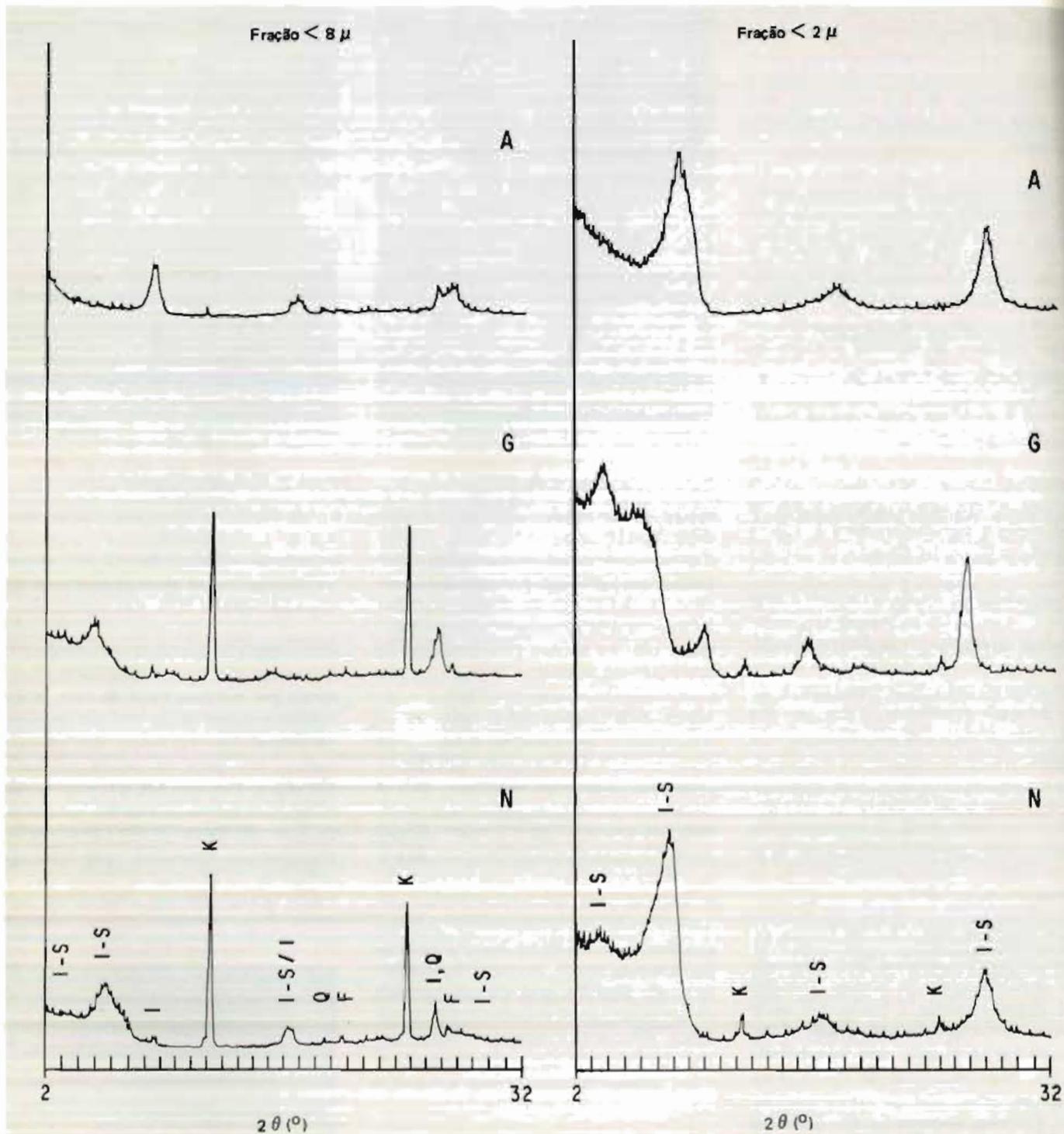


Fig. 5 - Argilominerais presentes nas frações menores que 2 e 8 micra de arenito produtor do Campo de Fazenda Belém (RN).  
 ∴ K = caulinita; I = illita; I-S = interstratificado illita-esmectita; Q = quartzo; F = feldspato.  
 (N = seca ao ar; G = glicolada e A = calcinada).

estimativa da composição dos argilominerais não é mais a que rotineiramente se adota no laboratório (inferior a 2 micra), passando a ser inferior a 8 micra (fig. 5). Isso ocorre também em relação às glauconitas.

O fato de uma rocha sedimentar apresentar um conjunto de argilominerais de tamanhos distintos permite, por sua vez,

estudos de maior detalhe como a obtenção do politipo, definição do caráter di- ou tri-octaedral e mesmo a identificação dos espécimes minerais que a compõem. Basta para tanto trabalhar com frações granulométricas diversas e selecionar os métodos de preparação da amostra em função da quantidade de material disponível para análise.

## 6 - DISCUSSÃO

A criação de um laboratório específico de análise difratométrica de argilominerais no CENPES teve como objetivo inicial atender ao grande volume de resultados analíticos necessários às atividades do Departamento de Exploração (DEPEX) da PETROBRÁS. Para a realização dessa tarefa foi necessário, então, o desenvolvimento de uma metodo-

logia de preparação de amostra e análise que pudesse ser usada na grande variedade de materiais geológicos passíveis de serem analisados.

Nestes últimos anos, houve uma expansão das atividades do laboratório que passou a atender às áreas de Perfuração e Produção de óleo.

As diretrizes que nortearam o seu estabelecimento foram rapidez e flexibilidade de procedimentos, eficiência e precisão de resultados, baixo custo operacional, independência de fator pessoal e utilização de produtos disponíveis no mercado brasileiro.

Nestes anos de atividade, o laboratório já analisou, além de argilominerais de rochas sedimentares diversas, sedimentos inconsolidados do fundo do oceano e de pequenas baías e restingas, suspenso da água do mar, rochas basálticas, produtos de alteração de rochas e solos. A metodologia definida em 1982 com o uso de ultra-sons de ponta tem sido empregada com sucesso em todos esses materiais. A qualidade do resultado analítico, no entanto, está condicionada diretamente ao teor de argilomine-

rais da amostra.

O teor de argilominerais de rochas sedimentares é muito variável. SHAW & WEAVER (1965) encontraram um teor médio de 60% em um conjunto de 400 amostras de folhelhos diversos. Este tipo de rocha usualmente não apresenta problemas em termos de extração de quantidade de material suficiente para análise dos seus argilominerais, exceto no caso de haver cimentação muito forte. Como decorrência do elevado teor desses componentes, a presença de suas reflexões características já é bem visível na análise da mineralogia total (fig. 6) e fica melhor definida na análise da fração inferior a 2 micra. Esse fato não é observado para a maioria dos arenitos (figs. 7, 8 e 9), calcáreos (fig. 10) e rochas evaporíticas (fig. 11). Nessas rochas, a caracterização dos tipos de argilominerais só é possível após o fracionamento granulométrico pois o teor médio desses minerais está em torno de 1% em carbonatos (CLARKE, 1924) e de 5 a 10% em arenitos. Mesmo assim, nem sempre é possível a identificação desses minerais.

Apesar de se usar uma metodologia muito flexível não se deve pensar que ela

abranja todos os casos; alguns materiais exigem procedimentos analíticos extraordinários. Um exemplo disto é o estudo dos argilominerais da Formação Lagoa Feia efetuado por REHIM *et alii* (1986), quando oóides de 0,5-0,7 mm de diâmetro foram separados e moídos previamente. Conseqüentemente, deve-se estar atento para essas ocasiões, pois, caso contrário, esses minerais não seriam recuperados para análise.

Atualmente o laboratório está organizando um arquivo geral com todos os resultados analíticos já obtidos desde a sua implantação. Essa medida objetiva não só tornar os dados acessíveis de maneira rápida e eficiente, por meio de computadores, a qualquer técnico do sistema PETROBRÁS como também evitar a repetição de análise da mesma rocha por usuários distintos.

A correlação entre resultados analíticos obtidos através de procedimentos distintos (como os que foram empregados desde a criação do laboratório e aqueles utilizados por outros laboratórios) deve ser efetuada com cuidado, tendo-se em mente as diversas variáveis envolvidas.

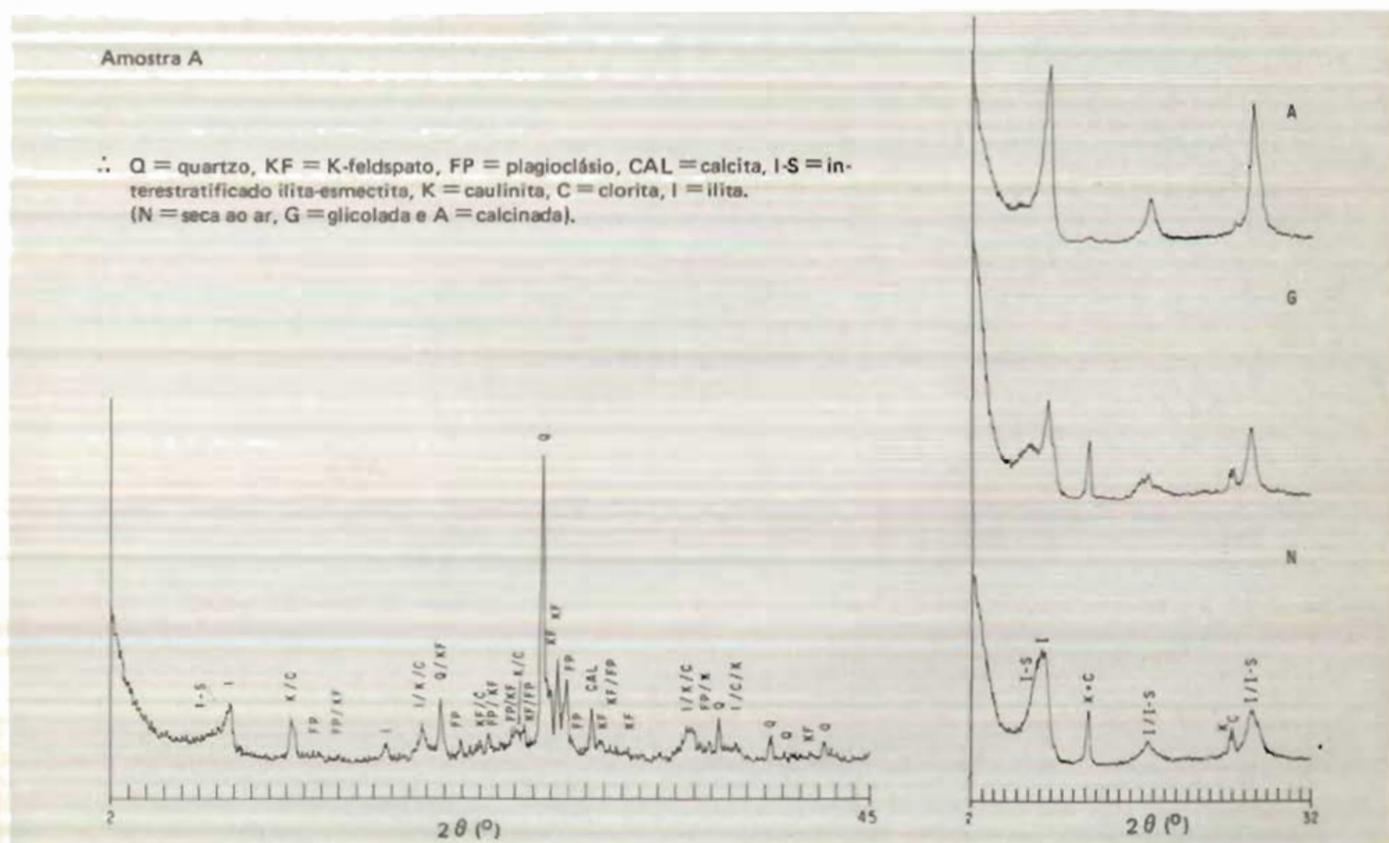


Fig. 6 - Difratomogramas da mineralogia total (2 a 45° de 2θ) e dos argilominerais da fração inferior a duas micra (2 a 32° de 2θ) de folhelho.

Amostra C

∴ Q = quartzo, KF = K-feldspato, FP = plagioclásio, CAL = calcita, I-S = interestratificado illita-esmectita, C = clorita, K = caulinita, I = illita.  
(N = seca ao ar, G = glicolada e A = calcinada).

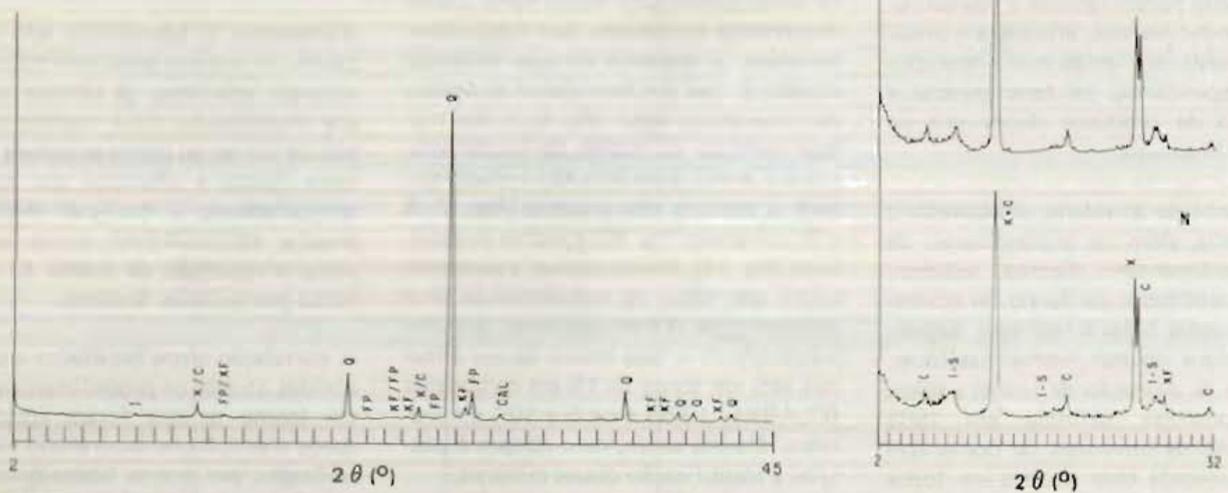


Fig. 7 - Difratogramas da mineralogia total (2 a 45° de 2θ) e dos argilominerais da fração inferior a duas micras (2 a 32° de 2θ) de arenito quartzoso.

Amostra D

∴ Q = quartzo, KF = K-feldspato, FP = plagioclásio, CAL = calcita, I-S = interestratificado illita-esmectita, C = clorita, K = caulinita, I = illita.  
(N = seca ao ar, G = glicolada e A = calcinada).

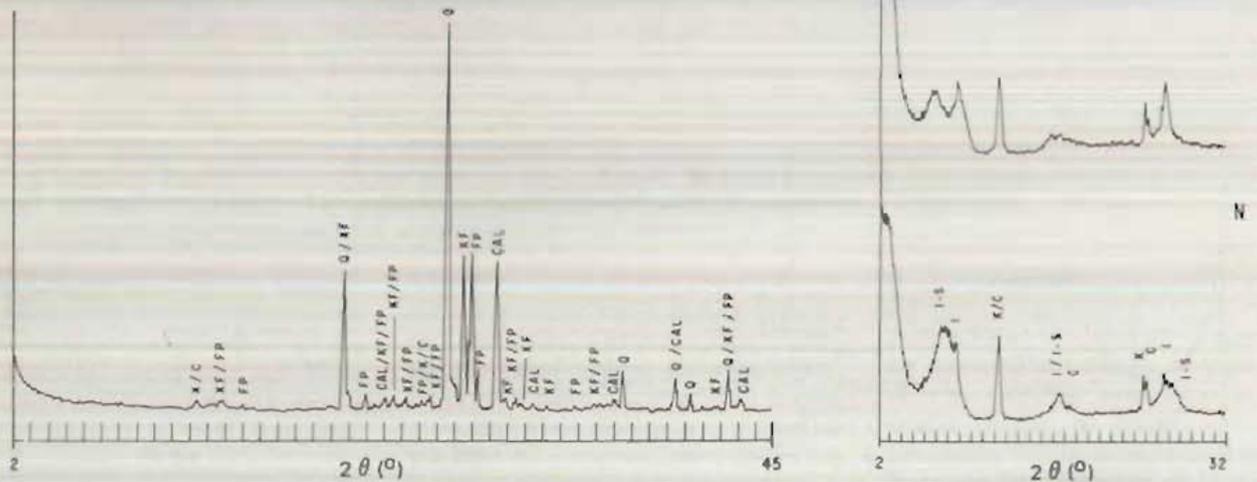


Fig. 8 - Difratogramas da mineralogia total (2 a 45° de 2θ) e dos argilominerais da fração inferior a duas micra (2 a 32° de 2θ) de arenito subarcóseo.

Amostra E

∴ Q = quartzo, FP = plagioclásio, KF = K-feldspato, CAL = calcita, I = illita,  
S = esmectita.  
(N = seca ao ar, G = glicolada e A = calcinada).

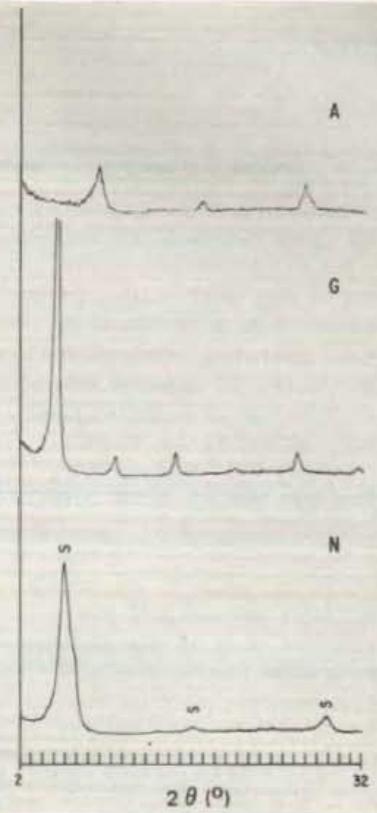
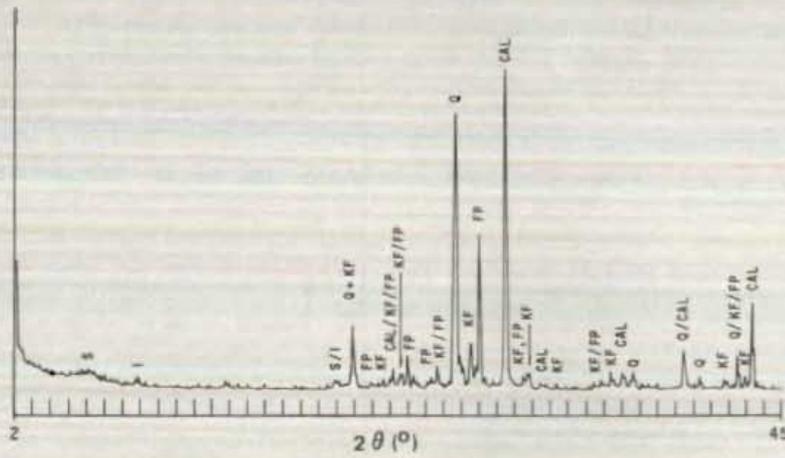


Fig. 9 - Difratomogramas da mineralogia total (2 a 45° de 2 θ) e dos argilominerais da fração inferior a duas micra (2 a 32° de 2 θ) de arenito arcóseo.

Amostra G

∴ Q = quartzo, CAL = calcita, K = caulinita, I-S = interestratificado illita-esmectita, KF = K-feldspato.  
(N = seca ao ar, G = glicolada e A = calcinada).

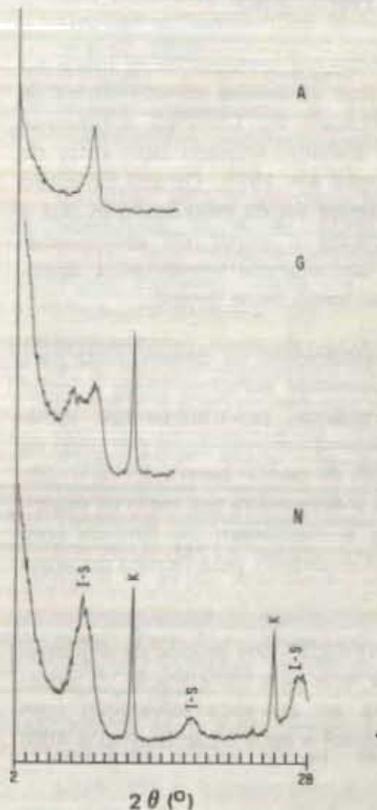
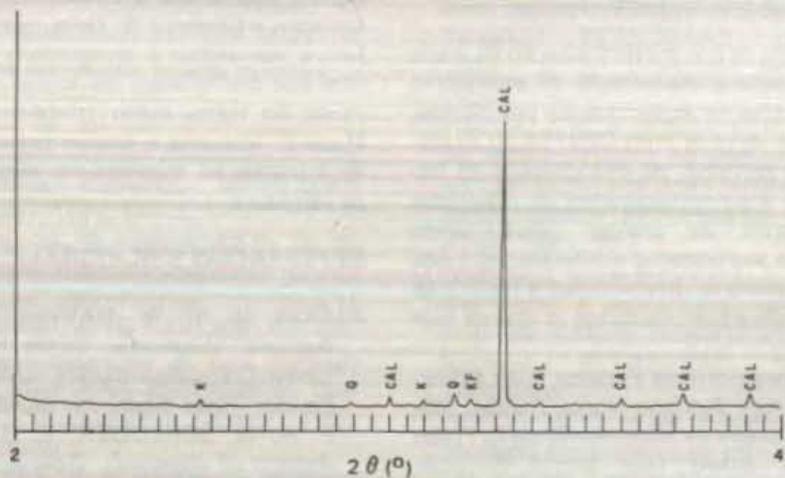


Fig. 10 - Difratomogramas da mineralogia total (2 a 45° de 2 θ) e dos argilominerais da fração inferior a duas micra (2 a 28° de 2 θ) de uma coquina.

∴ A = anidrita, Q = quartzo, H = halita, I-S = interstratificado ilita-esmectita, I = ilita.  
(N = seca ao ar, G = glicolada e A = calcinada).

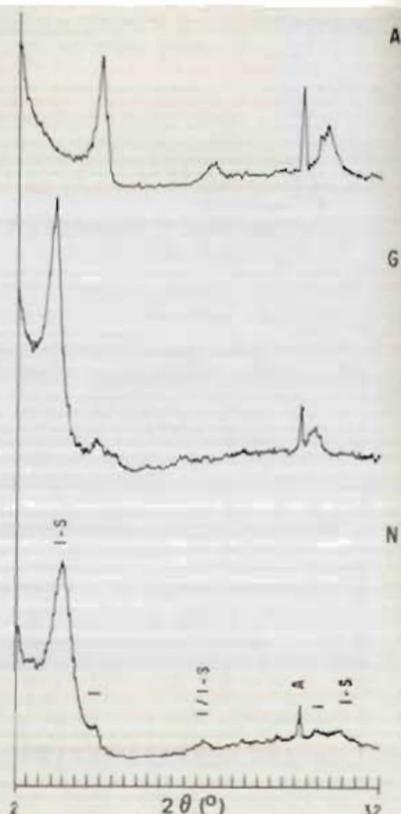
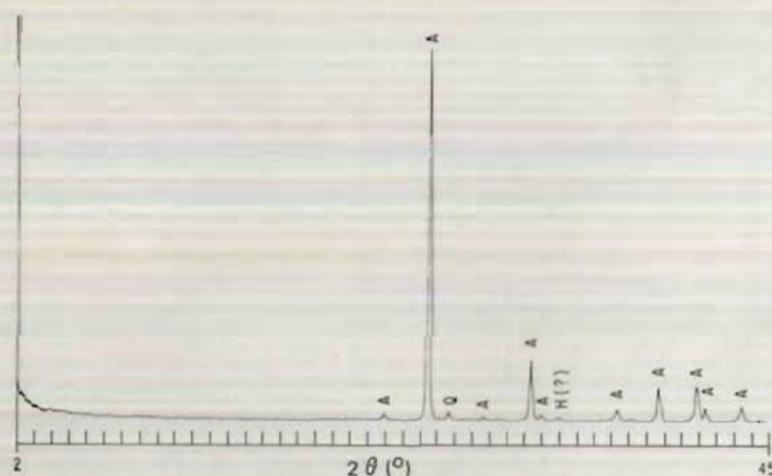


Fig. 11 - Difratomogramas da mineralogia total (2 a 45° de 2  $\theta$ ) e dos argilominerais da fração inferior a duas micra (2 a 32° de 2  $\theta$ ) de anidrita nodular interdigitada com folhelho.

## 7 - CONCLUSÃO

A metodologia presentemente usada no laboratório de análise difratométrica de argilominerais do CENPES originou-se de um trabalho iniciado bem antes da sua criação em 1975. Da sua definição participaram vários pesquisadores que a modificaram a partir do acompanhamento dos avanços tecnológicos disponíveis ao longo deste tempo.

Esta metodologia foi desenvolvida para tratar amostras poliminerálicas e inclui rotineiramente pré-tratamentos variáveis, dispersão mineralógica por meio de ultra-som de ponta, separação da fração inferior a duas micra por meio de centrifugação e montagem de lâminas com material orientado pela técnica do esfregaço.

A identificação dos grupos de argilominerais é feita pela comparação da amostra seca ao ar, após solvatação com etilenoglicol e após aquecimento a 490-500°C.

Os principais problemas a serem observados nas amostras, pois podem afetar os resultados analíticos, são a contaminação com lama de perfuração (adição de argilo-

minerais e inibição com KCl), o acúmulo de poeira durante a estocagem, a oxidação de sulfetos e o crescimento de cristais de sais.

Recomenda-se que a análise seja efetuada em amostras de uma única litologia e que se tenha uma idéia da fração granulométrica em que os argilominerais ocorrem.

## AGRADECIMENTOS

A todos os que participaram ou da etapa de criação e implantação do laboratório de análise de argilominerais por difratometria de raios X do CENPES ou da etapa de definição de metodologias de trabalho e de fornecimento de resultados rotineiros de análise, possibilitando com o seu trabalho e interesse, que este laboratório se desenvolvesse e funcionasse desde a sua criação até os dias de hoje

— Jonas dos Reis Fonseca, Luiz Eduardo Neves, Adriano Nunes Ramos, Nelson Moreira da Silva, Hamilton C. Prates Neves, Sílvio Luiz Sobral Barrocas, Antônio Thomaz Filho, Valério Queiróz Lima, Daisy Barbosa Alves, Sílvia M. C. dos Anjos, Rosana Trajano de Faria, Hosam Ahmed A. A. Rehim; com o apoio de Antônio Santos Brito, Maria

Conceição F. Camillo, Rosângela Diniz Galaxe, Paulo César Câmara, Célia Regina F. de Carvalho, Aldo Araújo da Costa, Rosana Weissermann, Ricardo Melchíades Garcia, Hilda Valdete Barbosa, Jailton Souza Linhares e Rose Maria de L. Mencarelli — a autora dedica este trabalho, agradecendo, de modo especial, não só a Jonas dos Reis Fonseca, René Rodrigues, Adriano Nunes Ramos, Antônio Thomaz Filho, Hosam A. A. A. Rehim, Selma Maria Fernandez, Peter Sztamari e Gérson J. S. Terra, por terem lido o manuscrito e apresentado sugestões que melhoraram em muito o conteúdo do texto, como também a Ana Maria P. Mizusaki e equipe pelas fotos de minerais ao microscópio eletrônico de varredura.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMON, W. R. & DAVIES, D. K. Regional diagenetic trends in the Lower Cretaceous muddy sandstone, Powder River Basin. In: SCHOLLE, P. A. & SCHLUGER, P. R., eds. *Aspects of diagenesis*. (Special Publication, 26)/SEPM, 1979. p. 379-400.
- ALVES, D. B. & ANJOS, S. M. C. Geologia de argilas na PETROBRÁS. B. téc. PETROBRÁS, Rio de Janeiro,

- 25 (4): 189-98, 1982.
- ALVES, D. B. *et alii*. *Rotinas empregadas no estudo dos minerais de argila*; relatório interno. Rio de Janeiro, PETROBRÁS. CENPES, 1981. 34 p.
- ATÊNCIO, D. *Sulfatos secundários: relação com rochas preexistentes e síntese*. São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 1986. 210 p. Tese de Mestrado.
- BARRETO, L. A. *et alii*. Northern Brazil. *Contrib. Sediment.*, Stuttgart, 4: 11-43, 1975.
- BISCAYE, P. E. Mineralogy and sedimentation of Recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 76: 803-31, 1965.
- BOLTENHAGEM, C. *et alii*. *Etude géochimique du sondage 1-APS-4 (offshore, fosse de l'Amazonie, Brésil)*. [s. l.]. S.N.P.A., Centre de Recherches Pau, 1973. 6 p.
- BRADLEY, W. F. *et alii*. A study of the behavior of montmorillonite upon wetting. *Z. Krist.*, 97: 216-22, 1937.
- BRINDLEY, G. W. Experimental methods. In: BROWN, G., ed. *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Londres, Mineralogical Society, 1972. p. 1-50.
- BRINDLEY, G. W. Order-disorder in clay mineral structures. In: BRINDLEY, G. W. & BROWN, G., eds. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Londres, Mineralogical Society, 1980. p. 125-95. (Mineralogical Society Monograph, 5).
- BRINDLEY, G. W. & BROWN, G., eds. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Londres, Mineralogical Society, 1980. 495 p. (Mineralogical Society Monograph, 5).
- BROWN, G. A semi-micro method for the preparation of soil clays for X-ray diffraction studies. *J. Soil Sci.*, 4 (2): 229-32, 1953.
- BROWN, G., ed. *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Londres, Mineralogical Society, 1972. 544 p.
- BROWN, G. & BRINDLEY, G. W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G. W. & BROWN, G., eds. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Londres, Mineralogical Society, 1980. p. 305-59.
- CAILLÈRE, S. & HÉNIN, S. *Minéralogie des argiles*. [s. l.]. Masson et Cie., 1963. 355 p.
- CARDA, D. D. & LINGARD, A. L. Method of preparing clay samples for X-ray diffraction. *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 59 (2): 385, 1980.
- CARLTON, R. W. An inexpensive plate holder for the suction-on-ceramic-plate method of mounting clay minerals for semi-quantitative analysis. *J. Sed. Petrol.* 45 (2): 543-5, 1975.
- CAROZZI, A. V. *et alii*. Ambientes deposicionais e evolução tecto-sedimentar da seção clástica paleozóica da Bacia do Médio Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 27, Aracaju, 1973. *Anais* . . . Aracaju, SBG, 1973. v. 3, p. 279-314.
- CARROLL, D. *Clay minerals: a guide to their X-ray identification*. [s. l.]. Geological Society of America, 1970. 80 p. (Special Paper, 126).
- CLARKE, F. W. *Data of Geochemistry*. [s. l.]. US Geological Survey, 1924. (Bulletin, 770).
- DOUGLAS, L. A. & FIESSINGER, F. Degradation of clay minerals by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments to oxidize organic matter. *Clays Clay Miner.*, 19: 67-8, 1971.
- DREVER, J. I. The preparation of oriented clay mineral specimens for X-ray diffraction analysis by a filter-membrane peel technique. *Am. Mineral.*, 58: 553-4, 1973.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G. *Les minéraux argileux dans la diagenèse passage au métamorphisme*. [s. l.]. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 1969. 320 p. (Mémoire, 29).
- EDWARDS, A. P. & BREMMER, J. M. Dispersion of soil particles by sonic vibration. *J. Soil Sci.*, 18 (1): 47-63, 1967.
- FONSECA, J. R. *Estudo da porção mediana da coluna geológica do Recôncavo: segundo relatório de progresso*. Salvador, PETROBRÁS. RPBA, 1968. 30 p. (Relatório Interno, 2952).
- FONSECA, J. R. & JOBIM, L. C. *Estudo sedimentológico do arenito Sergi no Campo de Dom João*; relatório interno. Salvador, PETROBRÁS. RPBA, 1967. 23 p.
- FONSECA, J. R. & NEVES, L. E. *Sedimentologia e geoquímica: relatório final de estágio*; relatório interno. Salvador, PETROBRÁS. RPBA, 1966. 35 p.
- FONSECA, M. C. *et alii*. Estudos comparativos preliminares de caracterização química e mineralógica de amostras de xistos original e pirolisado do Processo Petrosix. *Cerâmica*, São Paulo, 30 (174): 145-60, 1984.
- FORMOSO, M. L. L. Difratometria de raios X. In: GOMES, C. B., coord. *Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo, Edgard Blücher, 1984. p. 1-43.
- GENRICH, D. A. & BREMMER, J. M. A reevaluation of the ultrasonic-vibration method of dispersing soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36: 944-7, 1972.
- GIBBS, R. J. Error due to segregation in quantitative clay mineral X-ray diffraction mounting techniques. *Am. Mineral.*, 50: 741-51, 1965.
- GRIFFITHS, J. C. *Scientific method in analysis of sediments*. New York. McGraw-Hill, 1967. 508 p.
- GRIM, R. E. *Applied clay mineralogy*. New York, McGraw-Hill, 1962. 422 p.
- GRIM, R. E. *Clay mineralogy*. New York, McGraw-Hill, 1968. 596 p.
- HARWARD, M. E. & THEISEN, A. A. Problems in clay mineral identification by X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26: 335-41, 1962.
- HARWARD, M. E. *et alii*. Effect of iron removal and dispersion methods on clay mineral identification by X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26 (6): 535-41, 1962.
- HATHAWAY, J. C. Procedure for clay mineral analyses used in the sedimentary petrology laboratory of the US Geological Survey. *Clay Miner. Bull.*, 3: 8-13, 1955.
- HOFFMAN, J. & HOWER, J. Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: application to the thrust faulted disturbed Belt of Montana, USA. In: SCHOLLE, P. A. & SCHLUGER, P. R., eds. *Aspects of diagenesis*. Tulsa, SEPM, 1979. p. 55-79. (Special Publication, 26).
- HOSTERMAN, J. W. & LOFERSKI, P. J. *Sample preparation for X-ray diffraction analysis and clay mineralogy of devonian shale from the Appalachian Basin*. Morgantown, United States. Department of Energy, Technical Information Center, 1981. 6 p. (DOE/METC - 2287/112).
- HOWER, J. *et alii*. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment; Part I - Mineralogical and chemical evidence. *AAPG Bull.*, 87: 725-37, 1976.
- JACKSON, M. L. *Soil chemical analysis: advanced course*. 2. ed., Madison, 1975. 895 p. Editado pelo autor.
- JACKSON, M. L. *et alii*. Segregation procedure for the mineralogical analysis of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 14: 77-81, 1949.

- KINTER, E. B. & DIAMOND, S. A new method for preparation and treatment of oriented-aggregate specimens of soil clays for X-ray diffraction analysis. *Soil Sci.*, 81: 11-120, 1956.
- KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 2. ed. New York, John Wiley & Sons, 1974. 966 p.
- LUCAS, J. *La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation études sur les argiles du Trias*. [s. l.], Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 1962. 202 p. (Mémoire, 23).
- LUCAS, J. & JEHL, G. Étude de l'action de la chaleur sur la chlorite et la kaolinite par diffraction des rayons X; application à la distinction des minéraux. *Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, 12: 159-71, 1961.
- LUCAS, J. et alii. Détermination pratique aux rayons X des minéraux argileux simples et interstratifiés. *Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, 12 (2): 21-31, 1959.
- MACEWAN, D. M. C. Montmorillonite minerals. In: BROWN, G., ed. *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Londres, Mineralogical Society, 1972. p. 143-207.
- MANHEIM, F. T. et alii. Suspended matter in surface waters of the northern Gulf of Mexico. *Limnol. Oceanogr.*, 17 (1): 17-27, 1972.
- MELO, U. et alii. Metodologia para o estudo do material em suspensão na água do mar. *B. téc. PETROBRÁS*, Rio de Janeiro, 18 (3/4): 115-27, 1975a.
- MELO, U. et alii. Salvador to Vitoria, Southeastern Brazil. *Contrib. Sediment.*, Stuttgart, 4: 78-116, 1975b.
- MILLIMAN, J. D. A synthesis. *Contrib. Sediment.*, Stuttgart, 4: 151-75, 1975.
- MILLIMAN, J. D. & BARRETO, H. T. Background; Part I. *Contrib. Sediment.*, Stuttgart, 4: 1-10, 1975.
- MILLIMAN, J. D. et alii. Contribuição ao estudo de material em suspensão na plataforma continental do Amazonas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre, 1974. *Anais*. . . Porto Alegre, SBG, 1974. v. 3, p. 263-83.
- MILLIMAN, J. D. et alii. Oceanography and suspended matter off the Amazon river: February-March 1973. *J. Sediment. Petrol.*, 45 (1): 189-206, 1975.
- MÜLLER, G. *Methods in sedimentary petrology*. Trad. H.-U. Schmincke. Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1967. 283 p.
- NEVES, L. E. Estudo prático de argilas por difratometria de raios X. *B. téc. PETROBRÁS*, Rio de Janeiro, 11 (1): 123-35, 1968.
- NEVES, L. E. *Análise mineralógica da fração argilosa de arenitos e folhelhos do Campo de Siririzinho*. relatório interno. Rio de Janeiro, PETROBRÁS. LACEX, 1970. 8 p.
- OSTROM, M. E. Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid. *J. Sed. Petrol.*, 91 (1): 123-9, 1961.
- PERRY, E. & HOWER, J. Burial diagenesis in Gulf Coast Pelitic Sediments. *Clays Clay Miner.*, 18: 165-77, 1970.
- PERSOZ, F. Fidelité de l'analyse quantitative des poudres de roches par diffraction X. *Bull. Centre Rech. Pau - SNPA*, 3 (2): 329-55, 1969.
- PETTIJOHN, F. J. *Sedimentary rocks*. 3. ed. New York, Harper & Row, 1975. 628 p.
- POLLASTRO, R. M. *A recommended procedure for the preparation of oriented clay-mineral specimens for X-ray diffraction analysis: modifications to Dreyer's filter-membrane peel technique*. [s. l.], USGS, 1982. 10 p. (Open-file Report, 82-71).
- POPPE, L. J. & HATHAWAY, J. C. A metal-membrane mount for X-ray powder diffraction. *Clays Clay Miner.*, 27 (2): 152-3, 1979.
- RAMOS, A. N. *Sedimentologia; relatório final de estágio*. relatório interno. Ponta Grossa, PETROBRÁS. DESUL, 1967. 33 p.
- RAMOS, A. N. Resultados de análises difratométricas da fração argilosa de testemunhos de poços da Bacia sedimentar do Paraná. *B. téc. PETROBRÁS*, Rio de Janeiro, 13 (1/2): 15-25, 1970.
- RAMOS, A. N. & FORMOSO, M. L. L. *Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná*. Rio de Janeiro, PETROBRÁS. CENPES, 1975. 72 p. (Ciência-Técnica-Petróleo. Seção: Exploração de petróleo, 9).
- RAMOS, A. N. & FORMOSO, M. L. L. Clay mineralogy of the sedimentary rocks of the Paraná Basin, Brazil. *Rev. bras. Geoci.*, São Paulo, 6 (1): 15-42, 1976.
- REHIM, H. A. A. A. & MIZUSAKI, A. M. Aplicação da técnica de difratometria de RX por transmissão aos argilominerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro, 1984. *Anais*. . . Rio de Janeiro, SBG, 1984. v. 9, p. 4426-33.
- REHIM, H. A. A. A. et alii. Talco e estevensita na Formação Lagoa Feia na Bacia de Campos; possíveis implicações no ambiente deposicional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34, Goiânia, 1986. *Anais*. . . Goiânia, SBG, 1986. v. 1, p. 416-25.
- RENTON, J. J. *Use of uncorrected X-ray diffraction data in quantitative analytical determinations*. Morgantown, West Virginia Geological and Economic Survey, 1977. 29 p. (Report, MERC/CR 77/10).
- RICH, C. I. Suction apparatus for mounting clay specimens on ceramic tile for X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 161-2, 1969.
- ROBERT, M. & TESSIER, D. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Ann. Agron.*, 25 (6): 859-82, 1974.
- ROCHA, J. et alii. Southern Brazil. *Contrib. Sediment.*, Stuttgart, 4: 117-50, 1975.
- RODRIGUES, R. *Relatório de estágio na França*. Belém, PETROBRÁS. RENOR, 1971. (Relatório Interno, 239).
- RODRIGUES, R. et alii. *Sedimentologia das Formações pré-Pensilvanianas da Bacia do Amazonas; relatório interno*. Belém, PETROBRÁS. RENOR, 1971. 84 p.
- SHAW, H. F. The preparation of orientated clay mineral specimens for X-ray diffraction analysis by a suction-onto-ceramic tile method. *Clay Miner.*, 9: 349-50, 1972.
- SHAW, D. B. & WEAVER, C. E. The mineralogical composition of shales. *J. Sed. Petrol.*, 35 (1): 213-22, 1965.
- SILVA, N. M. *Estágio no exterior; 2.ª parte*, relatório interno. Rio de Janeiro, PETROBRÁS. CENPES, 1975. 46 p.
- SOUZA SANTOS, P. *Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras*. São Paulo, Edgard Blucher, Universidade de São Paulo, 1975. v. 1, 340 p.
- STOKKE, P. R. & CARSON, B. Variation in clay mineral X-ray diffraction results with the quantity of sample mounted. *J. Sed. Petrol.*, 43 (4): 957-64, 1973.
- SUMMERHAYES, C. P. et alii. Salvador to Fortaleza, Northeastern Brazil. *Contrib. Sediment.*, Stuttgart, 4: 44-78, 1975.
- SYVITSKI, J. P. M. & BAYLISS, P. Clay mineral X-ray diffraction analysis: Ag Filter-pipette methods. *J. Sed. Petrol.*, 50 (2): 624-6, 1980.
- TANNER, C. B. & JACKSON, M. L. Nomographs of sedimentation times

for soil particles under gravity or centrifugal acceleration. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12: 60-5, 1947.

THEISEN, A. A. & HARWARD, M. E. A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26: 90-1, 1962.

THIRY, M. *Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse aux rayons X*. Strasbourg, Centre National de la Recherche

Scientifique, Centre de Sédimentologie et Géochimie de la Surface, 1974. 25 p.

THOREZ, J. *Phyllosilicates and clay minerals: a laboratory handbook for their X-ray diffraction analysis*. Bélgica, G. Lelotte, 1975. 581 p.

THOREZ, J. *Practical identification of clay minerals: a handbook for teachers and students in clay mineralogy*. Bélgica, G. Lelotte, 1976. 90 p.

VISCONTI, Y. S. & NICOT, B. N. F. Recursos para identificação dos argilos-minerais contidos nas matérias-primas cerâmicas. Caso dos minerais de camadas mistas. *Cerâmica*, São Paulo, 7 (27): 2-15, 1961.

WARSHAW, C. M. & ROY, R. Classification and a scheme for the identification of layer silicates. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72: 1455-92, 1961.

## ABSTRACT

Various procedures can be used in the analysis of the clay mineral content of rocks by X-ray diffraction. This article describes the principal ones and discusses those adopted in the X-ray clay mineral laboratory of the PETROBRAS Research Center (CENPES) in Rio de Janeiro. This laboratory was set up during 1975 and carries out analyses for PETROBRAS and its subsidiaries. This article presents the methodology used and provides users with information about its application and limitations.

The methodology has been developed to study polymineral samples and has been improved with the cooperation of several research workers over the years.

The aim is to identify clay mineral groups and to estimate their relative proportions. Of the four main steps of this analysis — separation and concentration of clay minerals, preparation of oriented specimens, X-ray irradiation under standard conditions and interpretation of X-ray diffraction patterns — only the first three are discussed here.

Clay minerals occur mainly in the  $< 2 \mu$  fraction. They are separated from the other minerals by disaggregation followed by size fractionation. The rocks are immersed in distilled water and

disaggregated with an ultrasonic microprobe. The  $< 2 \mu$  fraction is then separated by centrifugation.

Some samples need additional treatment before a stable suspension for size fractionation can be formed. This includes extraction of petroleum with chloroform, grinding in the mechanical agate mortar when they are tightly cemented, washing of the soluble salts and addition of sodium pyrophosphate.

The suspension obtained is concentrated as a paste by centrifugation and smeared on flat glass slides. These are analysed by X-ray three times: after air-drying, after glycol-saturation and after heating. The air-dried slide is exposed for 15 hours to an ethylene-glycol atmosphere developed inside a desiccator by a vacuum system. The heating is performed at  $490^{\circ}\text{C}$  for 5 hours. Comparison of these three diffraction patterns makes it possible to characterize clay mineral groups (LUCAS et alii, 1959).

The clay mineral specimens are identified by the Debye-Scherrer powder method. The di- or trioctahedral character can be determined by X-ray transmission diffraction technique (REHIM & MIZUSAKI, 1984) especially when there is an insufficient amount of sample

available for powder analysis.

The methodology of sample preparation and clay mineral analysis used at CENPES has been successful for a wide variety of lithologies; some examples are shown. For better evaluation of clay minerals in the rocks the use of monolithologic samples is recommended. Knowledge of clay mineral sizes is also helpful because some sandstones may have clays of sizes greater than  $2 \mu$ .

The materials usually analysed at CENPES are core, side-wall and cutting samples of sedimentary rocks obtained by drilling. Occasional samples from outcrops, suspensates and Recent sediments, decayed basalts, etc. are also analysed.

Some problems that may affect the analytical results are: drilling mud contamination (clay minerals addition and KCl inhibition), specially in cuttings; accumulation of dust during storage; oxidation and salt crystallization.

The analytical results accumulated during the years are now being placed on computer files which will be available for all PETROBRAS technicians in the near future.

